

أولاً : كيمياء الحفز

obeikandi.com

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

كيمياء الحفز

مقدمة :

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 (الحفازات) ، وإما أن تكون هذه العملية متجانسة أى أن التفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن التفاعلات .

العوامل الحفازة (الحفازات) : Catalysts

هي المواد التي تضاف إلى التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته . فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي ، سمي العامل الحفاز موجب أى 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 الحفاز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة .

كذلك وجد أن العامل الحفاز يشارك في التفاعل ذاته ، حيث تكون هذه المشاركة عن طريق تكوين المركب الوسط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحفاز دون أن يتغير كيميائياً ، ولكن أحياناً نجد أن العامل الحفاز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة إلى بللورات ناعمة في نهاية التفاعل . كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 عند استخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم . فنجد أن هذه البللورات تتحول في نهاية التفاعل إلى بودة ناعمة . وهذا تغير فيزيائي في الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات :

١ - لا بد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن ١٠-١٣ جرام مكافئ من كبريتات النحاس $Cu SO_4$ تكفى لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأوكسجين في وسط مائي .

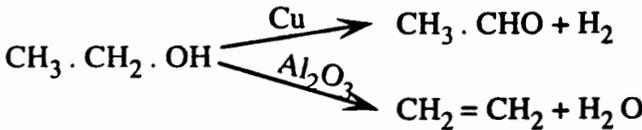
٢ - كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيد نقطة الإتزان في التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردى والعكسى . ومثال ذلك نجد ١٩٪ من يوديد الهيدروجين تتحلل عند ٣٥٠ م° . وفي الجدول التالى رقم (١) نجد أن الإتزان في تحول البارالدهيد إلى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ في الإعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

جدول رقم (١)

تأثير اختيار عامل الحفز عند ٦٠,٥ م°
في التفاعل العكسى لتحول البارالدهيد إلى الدهيد

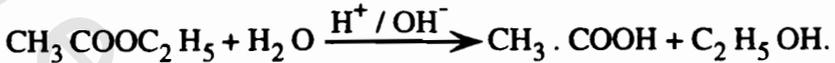
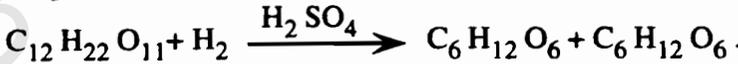
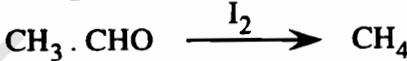
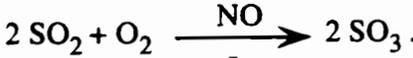
عامل الحفز	كمية عامل الحفز المستخدمة	الزيادة فى الجسم عند القرب من الإتزان
ثانى أو كيد الكبريت SO_2	٠,٠٦٨	٨,١٩
كبريتات الزنك $Zn SO_4$	٢,٧	٨,١٣
حمض الهيدروكلوريك HCl	٠,١٣	٨,١٥
حمض الأكساليك $(COOH)_2$	٠,٥٢	٨,٢٧
حمض الفوسفوريك $H_3 PO_4$	٠,٥٤	٨,١٠

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

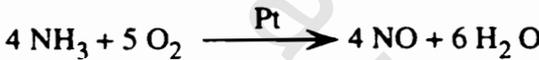


وتقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة ،
وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وهناك بعض الأمثلة :

(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة : Homogeneous Catalytic Reactions :



(ب) التفاعلات الحفزية الغير متجانسة : Homogeneous Catalytic Reactions :



تحضير العامل الحافز : Preparation of Catalyst :

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 الضلزي ، والعامل الحافز المركب : فالعامل الحافز الفلزي

هو الذي يحضر على هيئة مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون
على هيئة محلول غروي أو معلق . بينما العامل الحافز المركب يحتوى 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 لابد من اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحافز ، ولابد 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 نثر النحاس باختزال الراسب الذى 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 وتبقى الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة Homogeneous Catalytic Reactions

هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

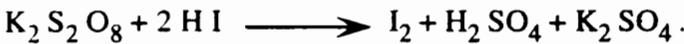
- ١ - تفاعلات الأسترة والتصين للأسترات بواسطة الأحماض .
- ٢ - تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول .
- ٣ - تفاعلات تحول السكريات .
- ٤ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .
- ٥ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .
- ٦ - تفاعلات الألكلة للبارافينات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورن أو فلوريد الهيدروجين .
- ٧ - تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الإنزيمات .

ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة اتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلك : أكسدة حمض الأرتروفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين :



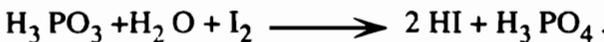
وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزى إلى تكوين اليود . وفي نهاية التفاعل يعود إلى عديم اللون . وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين : الأولى ويتكون منها المركب الوسط وهو اليود كما يلي :

الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسط النشط :

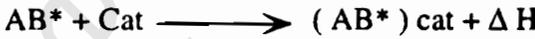


↓
المركب الوسط النشط (بني اللون)

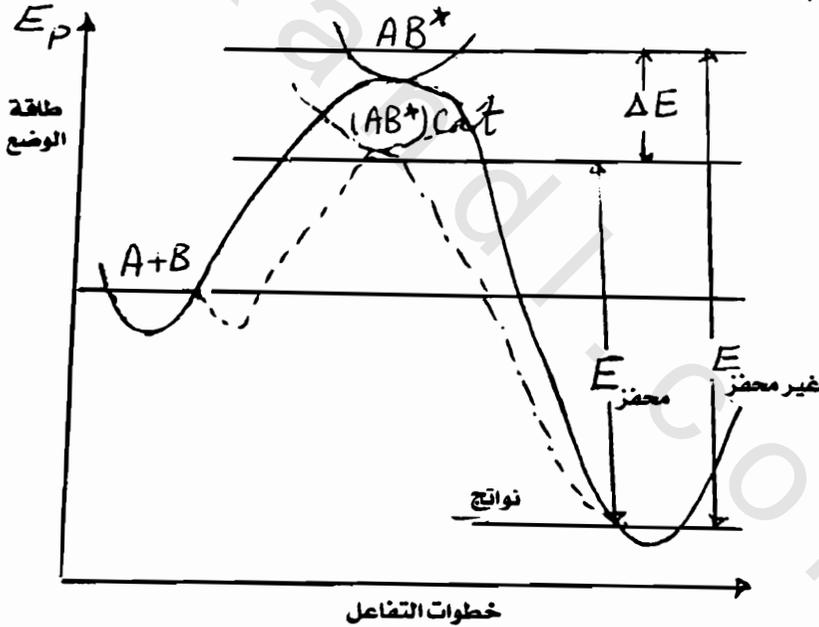
الخطوة الثانية : وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرتروفوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلي :



إما العمليات الحفزية ، فنلاحظ أن المركب الوسط ينتج أولاً ، كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط Acat . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط Cat (AB*) الذي تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع في منحني الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط Cat (AB*) إلى الحالة النهائية على إعتبار 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 :

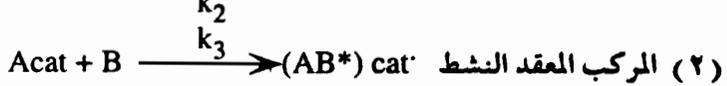
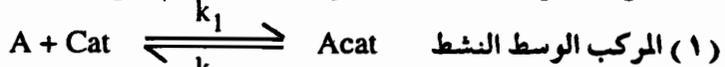


ونجد اختلاف طاقة التنشيط باستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار ٤٠ كيلو جول / مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار $2,5 \times 10^4$ مرة عند درجة حرارة ٣٠٠ درجة مطلقة .

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 تحمل هذا المركب المعقد النشط إلى نواتج . أى أن أبطأ خطوة فى هذا التفاعل هي رقم (٣) وبناءاً على ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$(4) \quad \frac{d [c]}{d t} = k_4 [\text{AB*}] \text{ Cat} \quad \dots\dots\dots$$

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

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

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

وبالنظر إلى المعادلة رقم (٦) يتضح أنه لايد من معرفة تركيز المركب الوسيط (Acat) وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوسيط النشط هي :

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

وبذلك يكون :

$$(8) \quad [\text{Acat}] = \frac{k_1 [\text{A}] [\text{cat}]}{k_2 + k_3 [\text{B}]} \dots\dots\dots$$

وبالتعويض بمعدالة (٨) فى معادلة (٦) حتى نحصل على تركيز المركب المعقد النشط . وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك فى المعادلة الرئيسية التى تعبر عن سرعة التفاعل بأكمله وهى معادلة رقم (٤) فنحصل على :

$$9 - \quad \frac{d c}{d t} = \frac{k_1 + k_3 [\text{A}] [\text{B}]}{k_2 + k_3 [\text{B}]} [\text{cat}] \dots\dots\dots$$

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

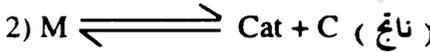
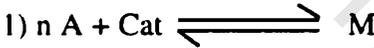
التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون باستخدام عامل حفز مثل أيونات : MoO_4^{2-} ، WO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} .

وفي عام ١٩٢٦ قام العالم شبتلسكى باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسط النشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة . وقام هذا العام بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :

- ١ - أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشطاً غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .
- ٢ - تفاعل تكوين هذا المركب الوسط النشط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .
- ٣ - هذا المركب الوسط الغير مستقر يتحلل نسبياً وببطء إلى الناتج وعامل الحفز .
- ٤ - السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسط يمثل بالمعادلة الآتية :



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

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

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

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

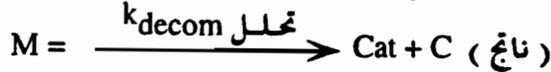
حيث $[cat] = [cat]_0 - [M]$ حيث $[cat]_0$ هو التركيز المبدئي للحافز .

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

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسط المتكون أي :

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

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط .



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

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

من هذا يتضح :

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

ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $[A]^n K$ أكبر من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية تكوين المركب الوسط ونجد أيضاً أن رتبة هذه العملية تساوى صفر كما يلي :

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

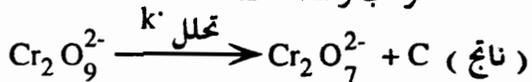
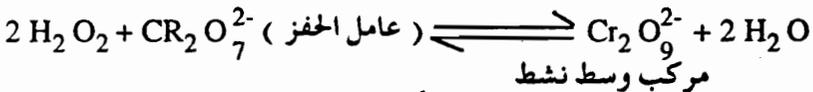
ولكن عندما يكون $[A]^n K$ أقل من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة وتكون رتبة هذه العملية تساوى n كما يلي :

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

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

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

عند 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 ٥٦ م° ولقد تبين أنه بتغيير درجة الحرارة في المدى السابق ، فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلى ٠.٢ ، وأن تكون المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أى أن التفاعل يتم هكذا :



ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوي = - ١١,٤ كيلو جول / مول .

وطبقاً لنظرية المركب الوسط ، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسط النشط $Cr_2 O_9^{2-}$ أى أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :

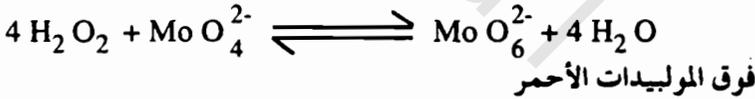
$$\frac{-d [H_2 O_2]}{dt} = k_{decom} \text{ تحلل } [Cr_2 O_9^{2-}]$$

$$= \frac{k_{decom} k [Cr_2 O_7^{2-}][H_2 O_2]^2}{1 + k [H_2 O_2]^2}$$

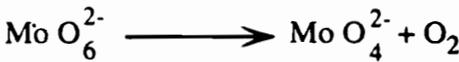
ثانياً. التحلل الحفزي المتجانس لـفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات المولبيدات :
من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هى التى قام بها العالم « كوبرزيف » ، حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لـفوق أكسيد الهيدروجين فى وجود أيونات المولبيدات . ولقد نجح فى فصل مركبين وسطين : الأول ولونه أصفر وهو فوق المولبيدات $Mo O_6^{2-}$ والذى يتكون كما يلي :



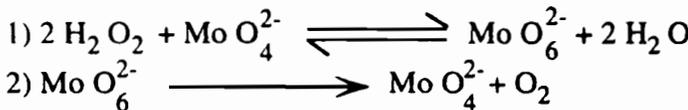
والمركب الوسط الثانى ولونه أحمر والذى يتكون كما يلي :



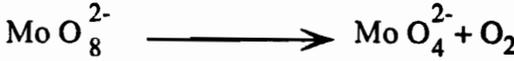
ويلاحظ أن فوق المولبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقرين حركياً . فسرعة تحلل فوق المولبيدات الأصفر هى :



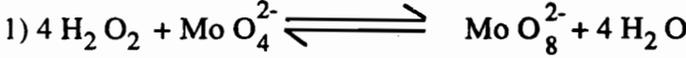
وعلى ذلك فالتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



بينما تكون سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر كما يلي :



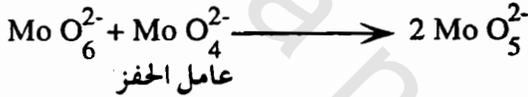
وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر ، وعلى ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



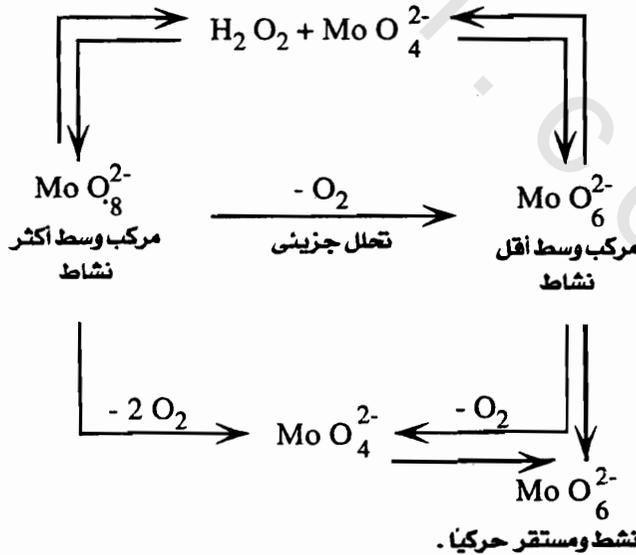
وفى تعرف آخر على هذه النظرية تبين أن فوق المولبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً إلى فوق المولبيدات الأصفر كما يلي :



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

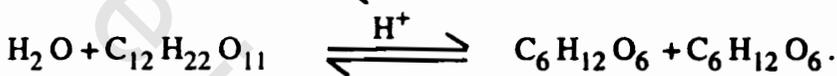
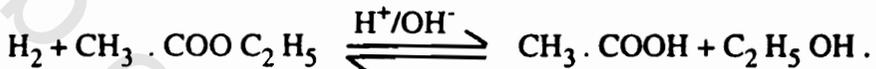
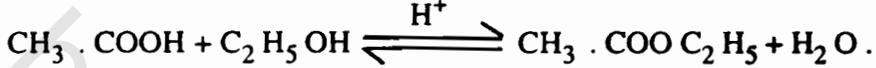


ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسطية الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون المولبيدات Mo O_4^{2-} فى المخطط التالى :



الحفز الحامضي والقاعدي Acid-Base Catal

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إتمامها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضي) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدي) مثل استرة 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 .

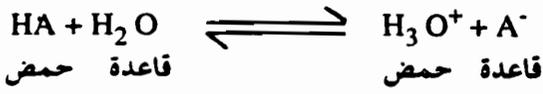
وطبقاً لتعريفات التي وضعها برونستد ولورى فإن :

الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون .

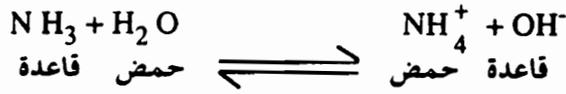
القاعدة : هي المادة التي تكتسب البروتون .



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



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



يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة . والمواد التي تستطيع أن تعطى أو تأخذ البروتون تسمى متردة . وبالتالي فليست الجزئيات فقط وإنما الأيونات

وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدية يمكن تحديدها كما يلي :

هالتفاعلات الحفزية الحمضية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - حفز حمضى نوعى : عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين (H^+ ، H_3O^+) .

٢ - حفز حمضى عام : عندما تحفز المادة الأولية بأى ناتج مانح للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .

٣ - حفز باحث عن الألكترولونات : عندما تستخدم أحماض لويس كعوامل حفازة مثل BF_3 ، $SnCl_4$ إلخ ..

والتفاعلات الحفزية القاعدية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - حفز قاعدى نوعى : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .

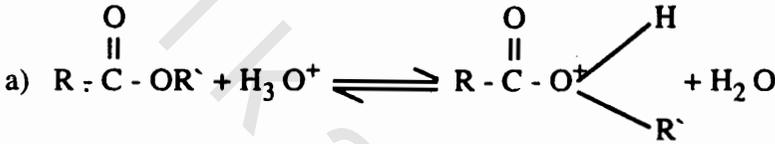
٢ - حفز قاعدى عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أى مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH^- .

٣ - حفز باحث عن النواة : وذلك باستخدام قواعد لويس أى المواد التى تشارك بزوج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي)

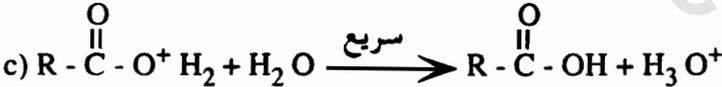
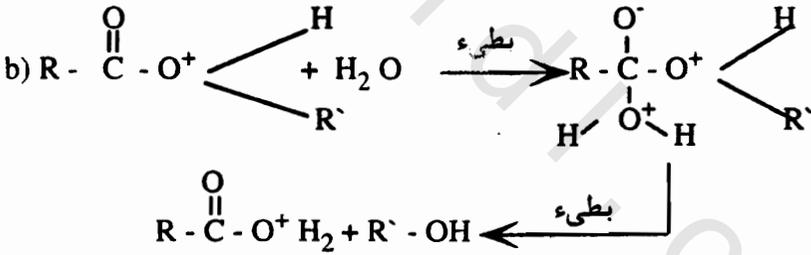
١ - الحفز الحامضي النوعي :

يعتبر التحلل المائي للإسترات 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 أى 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 يعطى بروتونه إلى جزئ الماء كما يلي :



R = تابعة للحمضي

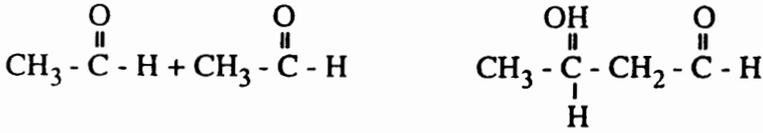
R' = تابعة للكحول



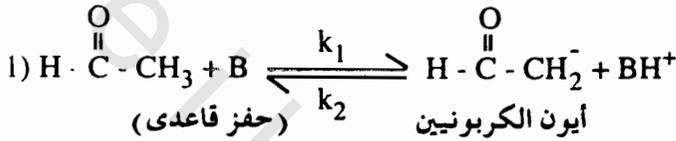
٢ - الحفز القاعدي النوعي :

ومثال ذلك التحلل المائي للإسترات 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 الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزئ الماء كما يلي :

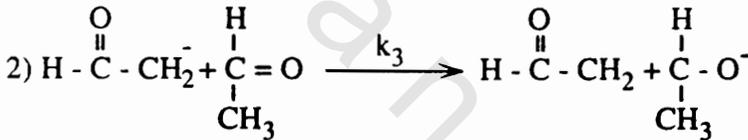
الحفز القاعدي نجد جزئيات من الأستالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أى :



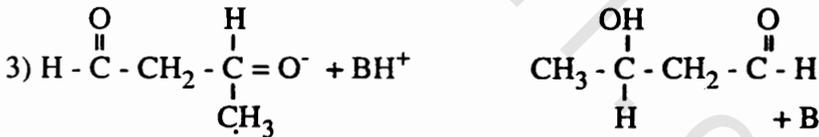
فالخطوة الأولى فى هذا التفاعل هى انتقال بروتون من جزئ أستيالدهيد إلى جزئ الحافز القاعدي . ثم يبدأ تكوين أيون الكربونيين أى :



ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونيين مع جزئ الأستيالدهيد الثانى :



ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من BH^+ ويتكون الناتج :



وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهى الثانية أى أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{OCHCH}_2^-]$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونيين $[\text{OCHCH}_2^-]$ باستخدام مبدأ حالة

الدراسة كما يلى :

$$[\text{OCHCH}_2^-] = \frac{k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين فى معادلة السرعة غير 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 :

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

أى أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدى 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 القاعدى يكون كما يلي :



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

ثابت الإتزان

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

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 فى معادلة

السرعة نجد أن :

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

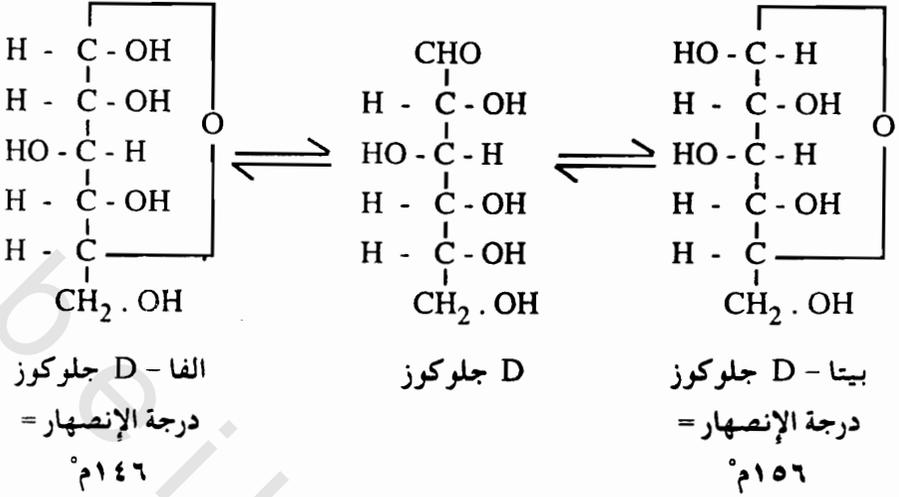
وعلى ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدى النوعى .

الحفز الحامضى - القاعدى العام :

المثال الأول : على ذلك هو الدوران النوعى للجلوكوز . وهذه الظاهرة

يمكن توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لهما التركيب الحلقى الصلب

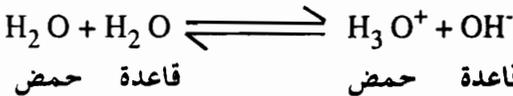
كما يلي :



وهذه الظاهرة هي 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 :

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3 \text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئ من البريديين (قاعدي) مع اثنين جزئ من الميتا - كريبزول (حامضي) . وجد أن عملية التغير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء . حيث أن الميتا - كريبزول له خواص الحمض فقط والبريديين له خواص القاعدة فقط . وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما 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 :

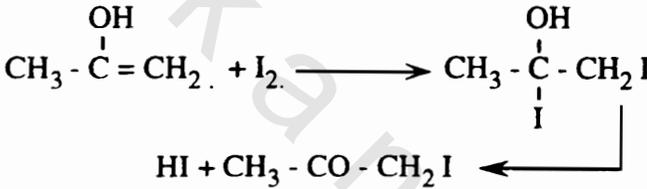


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئ الفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيوني . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئ الميتا - جلوكوز .

والمثال الثاني : هو تفاعل الأستيون 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 الإينول) أى :

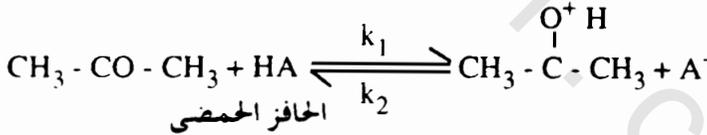


وتحول الأستيون من الشكل العادى إلى شكل الإينول هو الذى يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود . حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلى :

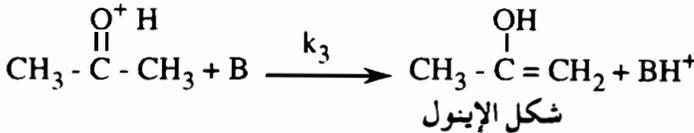


وهذا التفاعل للأستيون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل .

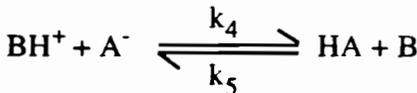
فنجد أولاً بأخذ الأستيون البروتون من الحامض الذى يلعب دور الحافز كما يلى :



وعند ظهور الأيون يعطى البروتون الموجود عليه إلى القاعدة الحفزية B الموجودة فى المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلى شكل الإينول للأستيون أى :



ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحامض والقاعدة الحفازين كما يلى :



وعلى ذلك فسرعة الإينول تكزن كالتالى :

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

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

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

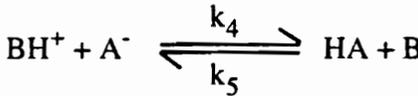
وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :

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

وبالتعويض عن هذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول نحصل على :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 . \text{CO} . \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة نجد أنه لا بد من الحصول على تركيز $[\text{A}^-]$. وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الإينول هو أبطأ خطوة ، على ذلك فإن سرعة الهلجنة (التفاعل مع اليود) سوف تتساوى مع سرعة تكوين الإينول . وباستخدام ثابت الإتزان K فى التفاعل التالى :



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

فإن :

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

وبالتعويض بهذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [\text{CH}_3 . \text{CO} . \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{BH}^+]}{k_2 [\text{HA}] + k_3 k [\text{BH}^+]}$$

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

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [BH^+]$$

وهذا يعنى أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدى العام .

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

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

وهذا يعنى أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضى العام .

التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة Heterogenous Catalytic Reactions

وضع مندليف عام ١٨٨٦ 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 تترد منها الجزيئات على السطح تصاحب بإنطلاق حرارة تستخدم هذه الحرارة في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير وكذلك بالأخص زيلنسكى . وطبقاً لهذه النظرية ، فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطاً والمركبات الوسيطة عبارة عن مركبات امتصاص مثل :

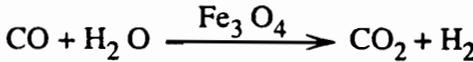


ألفة عامل الحفز الغير متجانس :

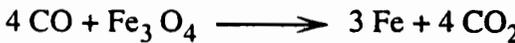
لو نظرنا إلى أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من Cu, Ni, Pd, Pt تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين . بينما نجد أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بإضافة كبريتات الألومنيوم $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حفاز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطح تمتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

إسترجاع عامل الحفز :

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



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

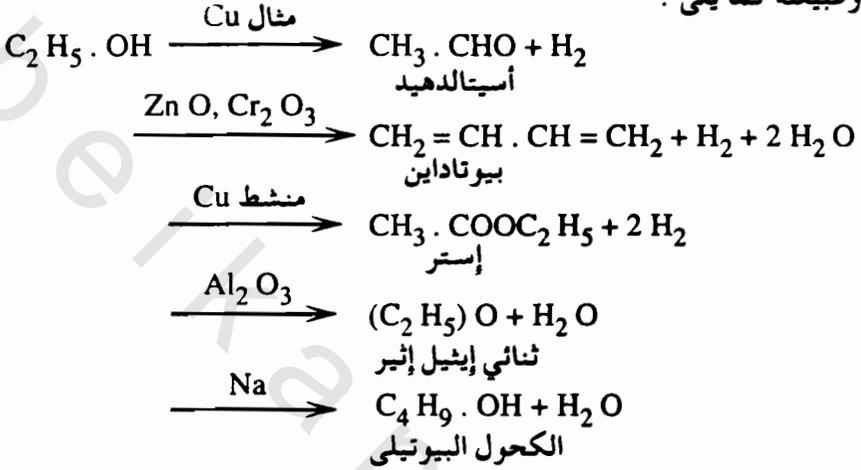


ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز :



الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن 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 إختيار عامل الحفز وطبيعته كما يلي :



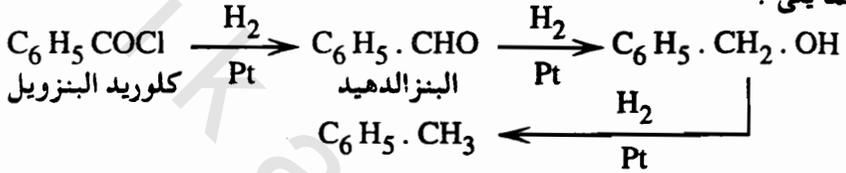
والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطى إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز الغير متجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة . وطبقاً لنظرية المركب الوسط . فالتأثير الاختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسيطة من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم العامل الحفاز :

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلية عامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والثيوفين CS_2 والمركبتان $(-\text{SH})$. وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجينات الحرة مثل I_2 ، Cl_2 ، Br_2 ، والزنبيق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزنبيق Hg Cl_2 ، وسيانيد الزنبيق $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ، ومركبات الفوسفور والقصدير والرصاص . ويتسم العامل الحفاز نتيجة لإمتصاصه المادة السامة على سطحه (أو المسممة) . وإما أن يكون هذا الإمتصاص للمادة المسممة تفاعل عكسي أو غير عكسي . ولفهم ذلك نرى المثال التالي :

البلاتين يتسمم بوجود أول أكسيد الكربون CO وثاني كبريتيد الكربون CS₂ وعند وضعه بعد ذلك في مخلوط نقي من الغازات المتفاعلة . نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H₂ S أو الفوسفين PH₃ فهذا التفاعل غير عكسي وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزي مرة أخرى .

وأحياناً يمكن استخدام العامل 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 :



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 H₂ S 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 تخفيف الغازات التي تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلاقي حدوث التسمم . كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النتروجين وثاني أكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة فى تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك فى تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً فى تفاعل أكسدة ثانى أكسيد الكبريت وفى التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن استخدام البلاطين كمادة حفازة . وفى هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهى الزرنىخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أى أول كمية تضاف إلى العامل الحافز يكون كبيراً جداً . بينما يقل تأثيرها بعد ذلك . ويمكن تقسيم المواد التى تسمم البلاطين إلى ثلاثة أنواع وهى :

(أ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها .

(ب) الجزئيات التى تحتوى على رابطة ثنائية أو ثلاثية .

(جـ) الجزئيات التى تحتوى على النتروجين أو الفوسفور أو الزرنىخ As أو الإنيمون Sb ، الأكسجين ، الكبريت ، السيليوم Se والتليسيوم Te .

وتبين أن المواد التى تحتوى على خمس الكترولونات فى الغلاف d ، أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التى ليس بها الغلاف d فى التركيب الإلكتروني أو التى تحتوى على أربع إلكترونات فقط فى الغلاف d مثل الكروم Cr^{++} فهى كلها غير سمية . كما تبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذى يحتوى على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثانى كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الأكليل والثايول وكذلك ثانى اثيل ثنائى الكبريتيد ، وتبين أن :

■ عند أخذ البلاطين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمى يزداد بزيادة الوزن الجزئى للمركب الذى يحتوى على العنصر السام ، وأن التأثير السمى يقل بزيادة طول السلسلة فى مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثانية فى المركب يسبب تقليل سمية المركب .

■ ولقد وجد أنه إجراء بعض التفاعلات التى تحتوى على الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية . وتظل بعض بقايا هذه المواد على سطح العامل الحافز ، ويحدث ذلك كثيراً عند استعمال السليكا - الألومنيا والسليكا - مغنسيوم كعوامل حفازة فى تفاعل تكسير البترول .

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

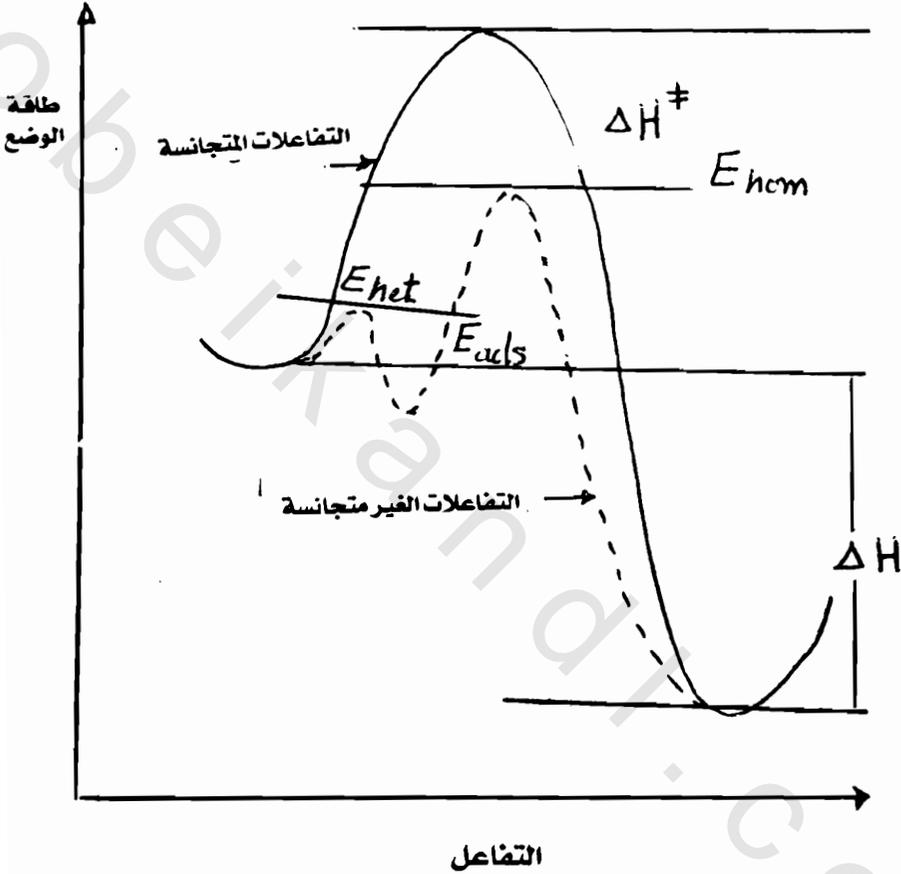
وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية . فمثلاً ذرات الغبار تعمل على تغطية سطح أكسيد الحديد وذلك عند استعماله كعامل حافز . ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح في أى الأحوال وذلك بمعالجته بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة :

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 الآتى :

الفرق	طاقة التنشيط الغير متجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
١٢٥	٥٩	١٨٤	Pt	$2 HI \rightarrow H_2 + I_2$
٧٩	١٠٥	١٨٤	Au	- - -
١٢٤	١٢١	٢٤٥	Au	$2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$
١١١	١٣٤	- -	Pt	- - -
١٦٣	١٦٣	٣٢٦	W	$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$
١٠٥	١٢١	-	Mo	- - -
١٠١	١٢٥	-	Fe	
١٢٩	١٩٧	-	OS	
١٠٥	٢٣٠	٣٣٥	Pt	$CH_4 \rightarrow C + 2 H_2$
١٨٨	٦٣	٢٥١	Pt	$2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$
١٥٩	٩٢	- -	Pt	- - -

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير متجانسة كما في الشكل التالي :



ونرى أن منحني الطاقة الكاملة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ثم ينخفض مرة واحدة حتى يصل إلى مستوى طاقة المواد الناتجة . وفي التفاعلات الحفزية الغير متجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط E_{ads} . ولكن يكون مستوى الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة الإمتزاز للمترابك النشط .

نظريات الحفز

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز في طبيعتها اختلافاً كبيراً . ومن هذه النظريات :

- ١ - نظرية المراكز النشطة .
- ٢ - نظرية تكوين مركب وسط .
- ٣ - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
- ٤ - نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
- ٥ - النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .

أولاً - نظرية المراكز النشطة :

ويتركز شرح هذه النظرية في نقطتين :

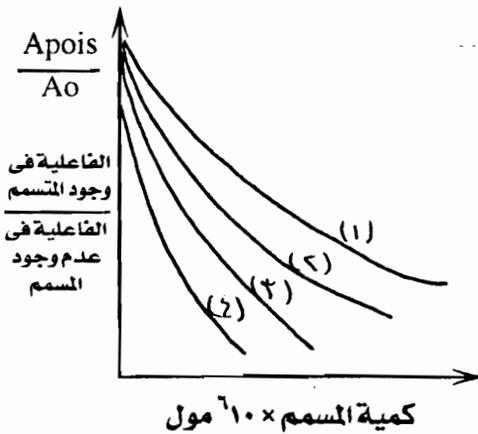
- (أ) تسمم عامل الحفز .
- (ب) نظرية تيلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من السمم إلى عامل الحفز فيما تؤدي إلى تسمم دائم أو مؤقت .

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

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



١ - منحنى هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريدن كمسمم .

٢ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم .

٣ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأرزنييد كمسمم .

٤ - منحني هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم .

ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزى (الفاعلية الحفزية) بنسبة ٧٠ إلى ٨٠ % . وكقاعدة فإن النشاط التسممى للعامل المسمم الذى يؤدي إلى حفظ الفاعلية الحفزية . يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحنى السابق إلى المعادلة التالية :

$$\frac{A_{pois}}{A_o} = 1 - \alpha C$$

حيث أن

- . A_{pois} = النشاط الحفزى (الفاعلية) بعد إضافة المسمم .
- . A_o = النشاط الحفزى (الفاعلية) قبل إضافة المسمم .
- . α = معامل التسمم .
- . C = تركيز المسمم (كميته) .

المقارنة بين تأثير المسمم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :

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

ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون CO كمسمم فى تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس . فوجد أن النشاط الحفزى للنحاس يقل اعتماداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلى :

$\% \frac{A_{pois}}{A_o} \times 100$	حجم CO / ١٠٠ جم من النحاس بالمسمم ^٢
١١	,٠٥
٩,٣	,٠٨
٨,٣	,٣٣
٧,٧	,٦٩
٥	١,٩٦
١,٣	٩,١٤

من ذلك نرى أن ٠,٥ سم^٣ CO قد سممت ٩٠٪ من سطح النحاس الحفزي فى الوقت الذى يحدث للسطح إمتزاز إلى حد التشبع بحوالى ١٠ سم^٣ من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً ويمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلى :

$$٩٠ \text{ ٪ من السطح النشط حفزياً} = \frac{١٠٠ \times ٣ \text{ سم}^٣, ٠٥}{٣ \text{ سم}^٣}$$

= ٥,٥ ٪ من مراكز الإمتزاز النشطة .

وهذه النتيجة توضح مدى صغر الجزء من السطح النشط الذى حدث له تسمم أما باقى سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة .

وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة . ومنها تسمم النيكل كعامل حفز فى تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك باستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً تحدث لجزء منها بسيط جداً حوالى ١,١ ٪ إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) .

وأيضاً فى حالة استخدام الحديد كعامل حافز فى تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة ١,١ ٪ .

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

وتعزى درجة الإنخفاض فى فاعلية عامل الحفز إلى إدمصاص الجزيئات للمسمم على سطحها وهذه تعتمد على التركيب الكيميائى للمسمم . فعند دراسة إختزال بار - نتروفينول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون على هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب فى القواعد مثل الألومنيوم . ثم الغليان فى محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم . عند ذلك نحصل على عامل الحفز نشطاً .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة :

من المعروف أن الذرات على سطح أى معدن أو أى جسم حقيقى لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن

الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللورى لها أن تكافؤاتها تامة التشبع ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقيّة التكافؤات غير مشبعة . وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر فى الشبكة البللورية ، ولكن مثل الذرات التى لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائى على سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات ، يوجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذى تحتله فى الشبكة البللورية على السطح المستوى . وفى الأحرف أى عند الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة . والتشوهات المختلفة على سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشبع يقابلها إختلاف مستويات الفاعلية فى البللورة . فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التى تملك أقل تكافؤات مشبعة ، إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التى تملك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزى فقط إلى الجزئيات المتبقية التى لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أى تكون طاقتها أعلى بما أنه كانت طاقة الجزئى عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما بين تيلورز أن قيم حرارة الإمتزاز على الأحرف والزوال فى البللورات وأيضاً على حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقى السطح .

ثانياً - نظرية تكوين مركب وسط :

الأساس العلمى :

- (أ) بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج إلى طاقة عالية لكى تتم .
- (ب) لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلى التفاعلات عامل الحفز .
- (ج) يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطى غير ثابت .
- (د) هذا المركب الوسطى يدخل فى تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .
- (هـ) يتحرر الحافز مرة أخرى - ويستمر فى تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتى :

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) وهذا التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية . لذلك يضاف ألى التفاعلات الحافز (S) فيحدث التفاعل على مرحلتين :

(أ) يتحد الحافز (S) مع المادة (A) مثلاً مكوناً مركب وسطي (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج إلى طاقة كبيرة أى :



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



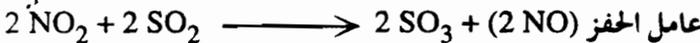
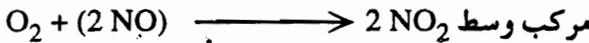
والأمثلة على ذلك كما يلي :

أولاً - عملية تحضير حمض الكبريتيك فى الصناعة :

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة « الغرف الرصاصية » وذلك عن طريق إتخاذ ثانى أكسيد الكبريت مع الأوكسجين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت فى وجود أكسيد النيتريك كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلي :

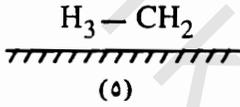
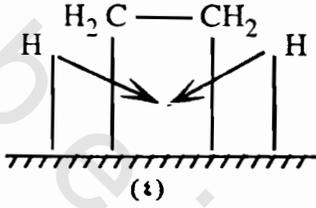
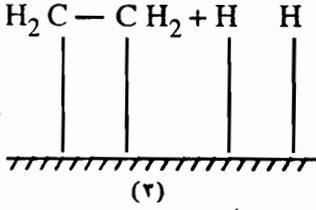
(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأوكسجين مكوناً ثانى أكسيد الميتروجين (مركب وسط) .

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



ثانياً : تحضير البنزوفينون $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_6$ من كلوريد البنزويل بإدخال مجموعة أسيل (- CO - R) فى حلقة البنزين (تفاعل فريدل - كرافت) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائى كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :

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



وكذلك تتكون روابط إمتزاز بين التكافرات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية في جزئى الهيدروجين .

٣ - تقوى روابط الإمتزاز وتتلاشى الرابطة باى فى جزئى الإيثيلين وتتلاشى الرابطة التساهمية فى جزئى الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط .

٤ - يهاجم الهيدروجين الذرى النشط الإيثيلين ويتكون الإيثان .

٥ - تتلاشى روابط الإمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .

تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

١ - تزداد كفاءة العامل الحافز بتجزئته تجزئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح المار .

٢ - فى حالة تسمم العامل الحافز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

تحضير العامل الحافز

تترتب فوائد تطبيقية كثيرة على الدراسات التي تتناول طرق تحضير العامل الحافز (أو الحفاز Catalyst) ، إضافة إلى أن مثل هذه الدراسات تساعد على فهم أعمق لفعل العامل الحافز . وتختلف طبيعة العامل الحافز المستعمل في الصناعة عن العامل الحافز المستخدم للأغراض المختبرية ، فالعامل الحافز المستخدم في المختبرات يمتاز عادة بمساحة سطحية صغيرة وفعاليتها حافزة قليلة قياساً بنظيره المستعمل في الصناعة . ويتأثر العامل الحافز المختبري بسرعة بالشوائب التي تعمل على تقليل وتقليل فعله الحفزي في حين يكون تأثير الشوائب على العامل الحافز الصناعي أقل حدة . كما تختلف طريقة تحضير العامل الحافز بحسب مجالات استخدامه . إذ أن هناك طرق خاصة لتحضير العامل الحافز الصناعي تختلف في أكثر الأحوال عن طرق تحضير العامل الحافز المختبري .

هناك نوعان من العوامل الحفازة :

النوع الأول : الذي يدعى بالعامل الحافز الفلزى (Metal Catalyst) ، الذي يكون بأشكال مختلفة كأنه سيكون شريطاً أو سلكاً من فلز ، أو على هيئة غشاء فلزى رقيق يجرى ترسيبه على سطح زجاج أو معدن . وقد يكون العامل الحافز الفلزى بحالة عالقة أو غروية . وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئة سبكة كعامل حافز من النوع الأول .

والنوع الثانى : ويدعى بالعامل الحافز المركب (Compound Catalyst) الذي يشتمل إما على مركب واحد أو مركبين أو على عدد من المركبات إلا أن الشائع أن يشتمل العامل الحافز المركب على مركبين . وقد يكون مقدار أحد المركبين فى العامل الحافز المركب ضئيلاً جداً ومع ذلك فإن هذه النسبة الضئيلة من أحد المركبين تفيد فى زيادة وتحسين الفعل الحافز للعامل الحافز المركب ، ويدعى المركب هذا عندئذ بالمرقى (Promoter) . وقد تكون نسبة أحد المركبين فى العامل الحافز المركب كبيرة ويقتصر دوره على تخفيف حدة بعض الخواص غير المرغوبة للعامل الحافز وكذلك العمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . يدعى المركب هذا فى العامل الحافز المركب بالسند (Support) أو الحامل (Carrier) .

كما تعتمد فعالية العامل الحافز على جملة عوامل أهمها :

١ - التركيب الكيميائي للعامل الحافز .

٢ - مساحته السطحية .

٣ - نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه .

٤ - تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال .

ويشتمل تحضير العامل الحافز على عدة عمليات منها :

(أ) اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحافز .

(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 الحافز المطلوب . وتدعى

هذه المعاملة بالتنشيط (Activation) .

ويمكن تغيير بعض خواص العامل الحافز المحضر من خلال عمليات التسخين

والأكسدة التي يعقبها الاختزال . ويعتمد توجه (Orientation) المستويات البللورية

في العامل الحافز الفلزي الذي يكون بهيئة غشاء رقيق على ظروف تحضيره ، وعندما

يحضر رق (غشاء) النيكل في جو من النتروجين فإن سطح الرق الفلزي يشتمل

على مستويات بللورية معينة دون غيرها ، وتكون فعالية هذا العامل الحافز أكبر

بخمس مرات من فعالية رق (Film) النيكل المحضر بطريقة اعتيادية . وقد وجد أن

قابلية رق النحاس على الإمتزاز تعتمد على طريقة تحضيره وعلى مدى تعريضه

للحرارة . وإن بالمستطاع تحضير عامل حافز من النحاس بفعالية عالية وذلك بطريقة

الأكسدة والاختزال المتعاقبتين للفلز ، كما أن العامل الحافز المحضر حديثاً أكثر فعالية

من العامل الحافز الذي مرت على تحضيره مدة من الزمن .

وقد يستعمل راسب كمادة أولية عند تحضير عامل حافز وذلك تفادياً للتعرض

إلى درجة حرارة عالية بالطريقة الاعتيادية . ويعتمد حجم دقائق الراسب عندئذ على

تركيز المحلول الذي يحدث فيه الترسيب ، وعلى سرعة خلط المحاليل فى عملية الترسيب بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب . يجرى تحضير عامل حافظ من فلز النحاس باختزال الراسب الذى يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس . أن ظروف التحضير المشتملة على تجفيف الراسب المتكون ومن ثم سحقه إلى دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائى للمادة الناتجة ، فقد وجد أن كبريتيدات النيكل والكوبلات المحضرة كعوامل حفازة تحتوى فى الغالب على كمية من الكبريت أكثر مما يعبر عنه التركيبان CoS و NiS ، وتحتاج الرواسب إلى عملية غسل دقيقة من أجل إزالة بعض الأملاح الموجودة معها .

وتستعمل أملاح فلزية كالفورمات والاكوزالات والإستات لغرض الحصول على الأكاسيد الفلزية منها أو على الفلزات نفسها . وتشتمل العملية على تسخين هذه المواد إلى درجات حرارة معتدلة مناسبة حيث تتفكك عندها هذه المواد وتتطاير منها الأجزاء العضوية مخلقة الأكاسيد أو الفلزات .

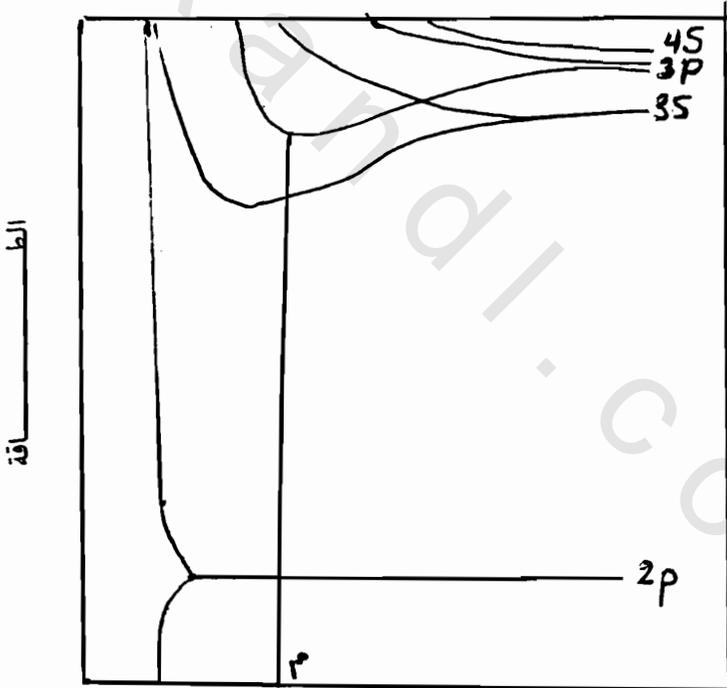
وتحتاج العوامل الحفازة المرقاة (Promoted) إلى عناية أكبر عند التحضير ، ولا بد للمادة المرقاة أن تتوزع بصورة منتظمة فى العامل الحافز . أما العوامل الحفازة المشتملة على حوامل (Cattiers) فإنها أيضاً تحتاج إلى عناية فى عملية التحضير ، ولا بد أن يتصف الحامل بمسامية كافية كى لا يعيق مرور الغازات أو الأبخرة والمواد المتفاعلة عموماً خلاله .

دراسة سطح وطبيعة العامل الحافز :

جرت محاولات عديدة لتفسير سلوك العامل الحافز فى ضوء خواصه الطبيعية والكيميائية . وما زاد من أهمية هذه المحاولات والدراسات التطور الذى حصل فى السنين الأخيرة فى مضمار فهم وتصوير تركيب المواد الصلبة . ولغرض الإلمام الدقيق بالعامل الحافز فإنه لا بد من فهم تركيبه الكيميائى وهيكله البلورى وترتيب الذرات الواقعة على سطحه ، وكذلك التعرف على المساحة الفعلية لسطحه . كذلك لا بد من الإلمام بعمق بالبناء الإلكتروني للمواد الصلبة المختلفة التى تستخدم كعوامل حفازة .

من المعروف أن المسافة التى تفصل بين الذرات المتجاورة فى فلز صلب تكون صغيرة جداً ولا تزيد كثيراً على قطر الذرة الواحدة . ويسبب مثل هذا التقارب الشديد بين ذرات الفلز الواحد فى الحالة الصلبة إلى حدوث توسع فى طاقات المستويات الذرية . والمعلوم أن للمستوى قيمة محددة من الطاقة فى حالة الذرة المنفردة بينما يكون لطاقة المستوى مدى من القيم فى حالة ارتباط مجموعة من تلك الذرات معا ضمن الهيكل البلورى الصلب . ويتضح ذلك عند تصور مستوى 3S فى ذرة

الصوديوم حيث تتحدد طاقة المستوى في الظروف الاعتيادية بقيمة محددة ، وعندما تتجمع ذرات الصوديوم معا ضمن الهيكل البللورى الصلب لفلز الصوديوم فإن طاقة مستويات 3S لذرات الصوديوم المرتبطة معا تمتلك مدى من القيم ، ولذا يطلق عليها حزمة 3S للصوديوم ، يتضح من هذا أن تجمع الذرات معا ضمن هيكل بللورى صلب ينتج عنه تكوين حزمة طاقة (Energy Band) . ويبين الشكل (١) حزم الطاقة المختلفة لفلز الصوديوم الصلب . ويلاحظ في الشكل أنه عندما تصبح المسافة بين ذرات الصوديوم المتجاورة بقدر قطر ذرة الصوديوم تقريبا تتحول مستويات 3S الذرية إلى حزمة طاقة 3S ، ويحدث نفس الشيء لمستويات 3p التي تتحول في مثل هذه المسافات البينية إلى حزمة 3p . وتداخل حزمة 3s مع حزمة 3p لتكوين حزمة هجينة (Hybrid Band) تمتد في هيكل الصوديوم الصلب ، ويصبح بإمكان الإلكترونات الموجودة في حزمة 3S الحركية في مدى الحزمة المهجة وذلك عند تسليط مجال كهربائي عليها .



البعد بين الذرات في الهيكل البللورى

الشكل (١) تكوين حزم الطاقة في فلز الصوديوم الصلب و (م) يشير إلى المسافة عند التوازن بين ذرتين متجاورتين ، أى إلى القطر الذرى .

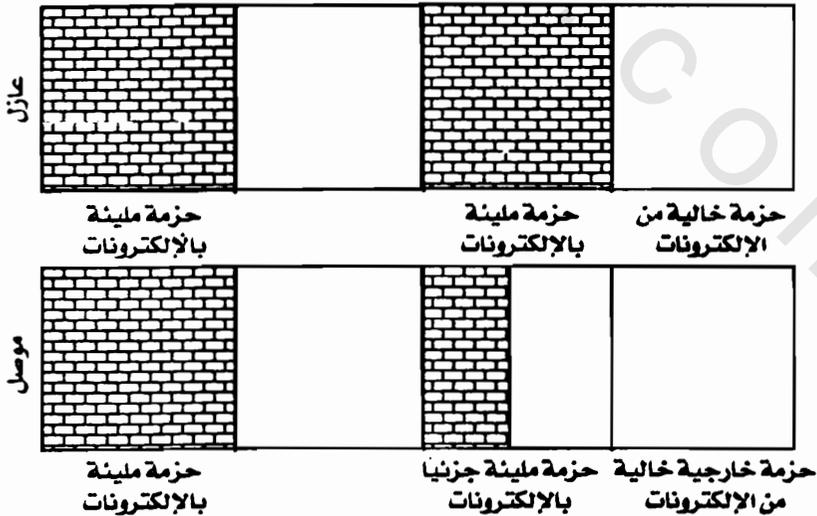
أما مستويات الذرة الداخلية مثل مستويات 2S و 2p فإنها لا تتحول إلى حزم إلا إذا أصبحت المسافة بين الذرات المتجاورة أقل من القطر الذرى ، ويمكن القول بأن المستويات الداخلية للذرات لا تتحول إلى حزم عند التوازن القائم في المادة الصلبة في الظروف الاعتيادية . ويقرر مقدار الإلكترونات الموجودة في الحزمة الخارجية النقية أو المهجة لأى فلز الخواص الكهربائية له . وعليه يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى :

١ - الموصلات Conductors :

وهى المواد التى تمتلئ حزمها الخارجية بصورة جزئية بالإلكترونات (الشكل ٢) كما فى فلزات الصوديوم والنحاس والفضة . وتعتبر الحزمة الخارجية لفلزات المغنسيوم والكالسيوم والباريوم مليئة بصورة جزئية بالإلكترونات بسبب تحول الحزمة الخارجية لهذه الفلزات إلى حزمة مهجة نتيجة تداخلها مع الحزمة التى تقل قليلاً عنها فى الطاقة . ولما كانت الحزمة المهجنة غير مشبعة بالإلكترونات فإن الإلكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائى الذى يسلط عليها مسبب ظاهرة التوصيل الكهربائى فى هذه الفلزات . وعموماً يقل التوصيل الكهربائى فى الموصلات عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية .

٢ - العوازل Insulators :

وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالإلكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كلها من الإلكترونات ، كما وتكون الحزمة الخالية هذه بعيدة نسبياً عن الحزمة المليئة بحيث يتعذر انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية عند تسليط مجال كهربائى اعتيادى على المادة (الشكل ٢) .



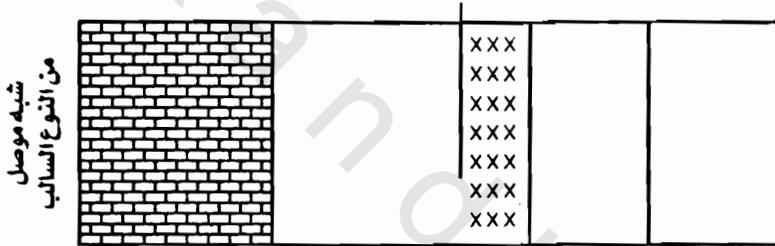
الشكل (٢) مخطط لحزم الطاقة فى الموصلات والعوازل

أشباه الموصلات Semi - Conductors :

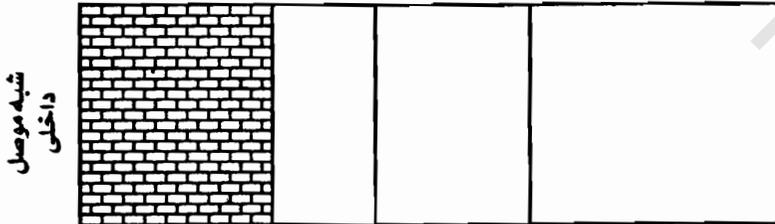
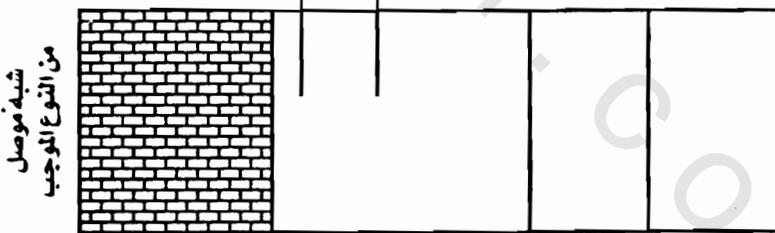
وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة والخالية المتجاورتين يكون صغيراً بحيث يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية بتأثير الحرارة أو الضوء المتص من قبل المادة . ومن أمثلة هذه المواد السليكون والقصدير ، وتدعى هذه المواد بـ « أشباه الموصلات الداخلية » (In- trinsic 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 بعض الأجهزة الإلكترونية (الشكل ٣) .

وتتحول بعض أنواع العازلة إلى شبه موصلة وذلك عند إضافة مقادير ضئيلة جداً من بعض المواد ، التي تدعى بالشوائب (Impurities) إليها . ويكون للشوائب المضافة تأثيران :

الحزمة المليئة للشائبة



الحزمة الخالية للشائبة



حزمة مليئة
بالإلكترونات

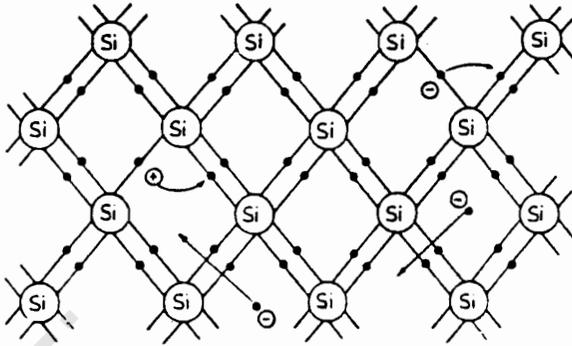
حزمة خالية

الشكل (٣) مخططات تعبير عن أنواع أشباه الموصلات

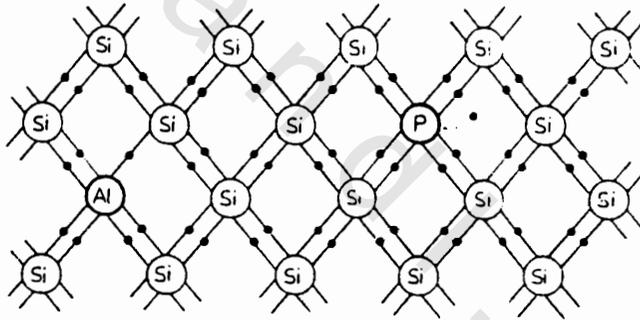
(أ) تجهيز المادة العازلة بمستوى طاقة خال من الإلكترونات ، ويكون موقع هذا المستوى قريباً جداً من الحزمة المليئة للمادة العازلة ، وبذلك يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى المستوى الخالي للمادة الشائبة وذلك عند امتصاص المادة العازلة لمقدار مناسب من الحرارة أو الضوء . وبعد انتقال بعض الإلكترونات 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) . وتحرك الثقوب الموجبة هذه عند تسليط مجال كهربائي على المادة العزلة ، ويتولد من جراء هذه الحركة تيار كهربائي ، وتدعى مثل هذه المواد بـ « أشباه الموصلات الموجبة » (p-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف P إلى الموجب (Pos-itive) ومن أمثلة هذه المواد الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة شوائب كالألومنيوم أو البورون إليه .

(ب) أو يحدث أن يكون المستوى المملوء بالإلكترونات للمادة الشائبة قريباً من الحزمة الخالية للمادة العازلة ، ويسهل عندئذ انتقال الإلكترونات من المادة الشائبة إلى الحزمة الخالية للمادة العازلة نتيجة امتصاص الضوء أو الحرارة . ويتولد من انتقال الإلكترونات بهذا الشكل ، والحركة الموجهة لهذه الإلكترونات عند تسليط مجال كهربائي عليها ، تيار كهربائي في المادة العازلة وتدعى هذه المواد بـ « أشباه الموصلات السالبة » (n-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف n إلى السالب (negative) وتظهر خواص كهربائية في الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة الفسفور أو الزرنيخ إليهما (الشكل ٣ - أ) .

تتماز العناصر الانتقالية بامتلاكها حزم طاقة من نوع d غير مشبعة تماماً بالإلكترونات ، وتدعى المستويات الخالية من نوع d في الحزمة بثقوب في حزمة d . وتعزى الخواص البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية للعناصر الانتقالية إلى الإلكترونات الفردية الموجودة في مستويات d . وتعمل هذه العناصر على ازدواج الإلكترونات المنفردة فيها عن طريق الارتباط بالإلكترونات من نوع S أو p للمواد التي تعاني إمتزازاً على العناصر الانتقالية . كما يمكن إشباع الثقوب في حزمة d من خلال تكوين سبائك من فلزين أو أكثر .



التوصيل الكهربائي من جراء حركة الإلكترونات والثقوب في السليكون



الشكل (٣ - ب) ادخال ثقوب في السليكون وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الثالثة (مثل Al) ، أو بإدخال إلكترونات وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الخامسة (مثل P)

دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي :

لغرض اظهار دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي لابد من التطرق ولو بإيجاز إلى أهم أنواع العيوب البلورية (Crystal Defects) . المعروف 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 موقعاً طبيعياً ضمن الهيكل البلوري للمادة

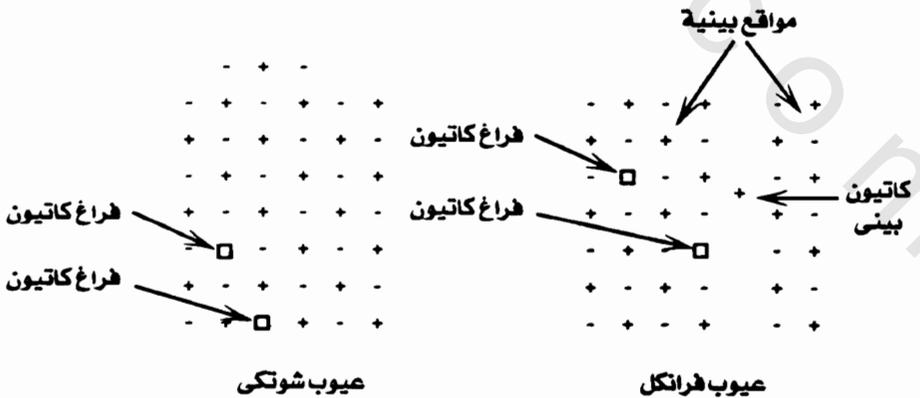
الصلبة وبذلك تكون طاقة الذرة أو الأيون في أقل وضع . وبارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق تبدأ العيوب البلورية بالظهور والإزدياد . وفيما يلي أهم العيوب البلورية المعروفة في الحالة الصلبة :

١ - عيوب فرانكل Frankel Defects :

وتتصف بها البلورات الأيونية عادة ، وتشتمل البلورة الأيونية عندئذ على كاتيونات مزاحة من مواقعها الطبيعية في البلورة إلى مواقع بينية (Interstitial Positions) تاركة وراءها فراغات (Vacancies) . ويمكن للكاتيونات البينية (Interstitial Cations) التنقل داخل الهيكل البلوري من مواقع معينة إلى أخرى ، وتقتصر هذه الحركة عندئذ بانتقال الفراغات الخاصة بها إلى مواقع جديدة ضمن الهيكل البلوري للمادة الصلبة . وتساعد هذه العمليات على نقل الكاتيونات من أى موقع ضمن الهيكل البلوري إلى سطح البلورة كى تلعب دوراً في الفعل الحفزى أو فى عملية الإمتزاز أو التفاعل الكيميائى (الشكل ٤) .

٢ - عيوب شوتكى Schottky Defects :

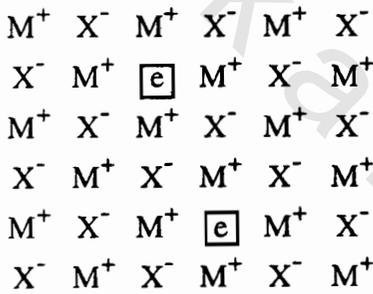
وهذه العيوب خاصة أيضاً بالبلورات الأيونية ، حيث تشتمل البلورة الأيونية على فراغات نتيجة انتقال أزواج من الكاتيونات والأنيونات من مواقعها الطبيعية ضمن الهيكل البلوري إلى السطوح الداخلية أو الخارجية للبلورة . وتساعد مثل هذه العملية فى نقل الكاتيونات والأنيونات من باطن البلورة إلى السطح كى تساهم فى الفعل الحفزى (الشكل ٤) .



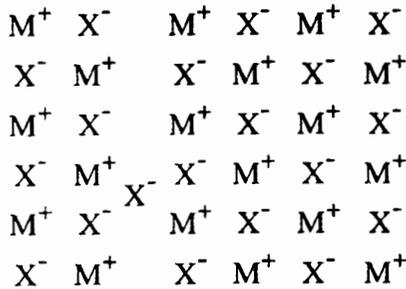
الشكل (٤) مخطط لبلورتين أيونيتين تشتملان إما على عيوب فرانكل أو عيوب شوتكى

٣ - وهناك مواد صلبة بللورية تضم زيادة قليلة من الكاتيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الأنيونات الموجودة في البللورة كهربائياً وتكون هذه الزيادة إما على هيئة كاتيونات بينية (Interstitial Cations) أو نتيجة لوجود فراغات أنيونية (Anion Vacancies). ويحدث التعادل الكهربائي في البللورة في البللورة أما من خلال الكترولونات تثقيد بجوار الكاتيونات البينية أو بواسطة الكترولونات مقيدة بالفراغات الأيونية (الشكل ٥) .

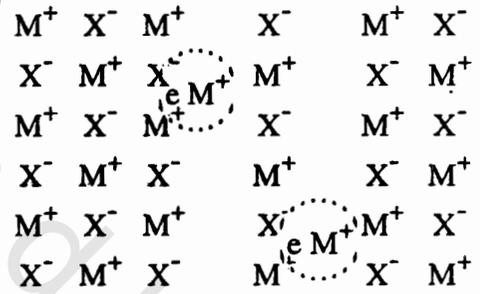
وقد تضم البللورة الأيونية زيادة قليلة من الأنيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الكاتيونات كهربائياً . وتكون هذه الزيادة إما على شكل أنيونات بينية (Interstitial Anions) أو نتيجة وجود نقص في كمية الكاتيونات البللورية . ويتم التعادل الكهربائي في البللورة عادة إما من خلال ارتباط بعض الكاتيونات المجاورة للأنيونات البينية أو المجاورة لفراغات الكاتيونات بثقوب موجبة (Positive Holes) (الشكل ٥) .



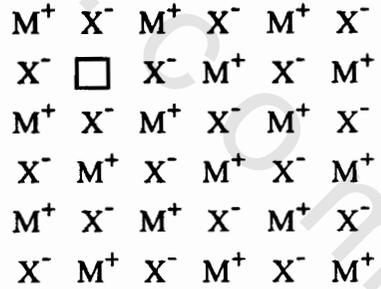
مركب فيه زيادة من الفلز بسبب وجود فراغات أنيونية في المركب



مركب فيه زيادة من المكون X^- السالب كهربائياً (مثل الهالوجين والأكسجين والكبريت بسبب وجود أنيونات بينية في المركب



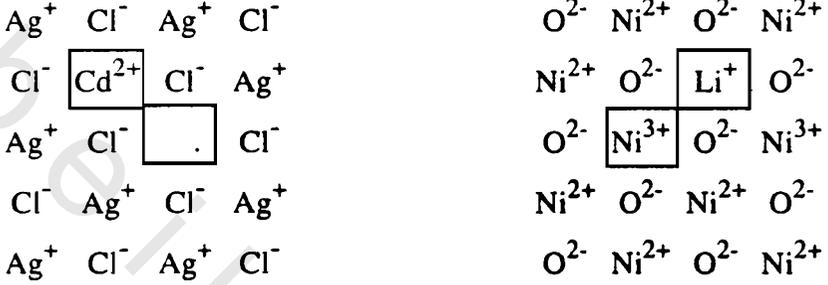
مركب فيه زيادة من الفلز بسبب زيادة من الكاتيونات البينية



مركب فيه زيادة من X^- بسبب وجود فراغات كاتيونية فيه

الشكل (٥) أنماط من عيوب بللورية . يشير M إلى الفلز و X إلى اللافلز و \square إلى فراغ كاتيونى و \boxed{e} إلى فراغ أنيونى يتمسك بالكترولون و M^{2+} إلى أيون الفلز الأحادى مع شحبة موجب

٤ - وقد تشتمل البللورة الصلبة على ذرات أو أيونات غريبة (Foreign Atoms or Ions) تحتل مواقع طبيعية للذرات . أو الأيونات الأصلية ، مثال ذلك بللورة كلوريد الفضة التي تحتوى على شواذب الكاديوم ، وبللورة أو أكسيد النيكل المحتوية لشواذب الليثيوم أو شواذب من كاتيونات النيكل الثلاثية التكافؤ (الشكل ٦) .



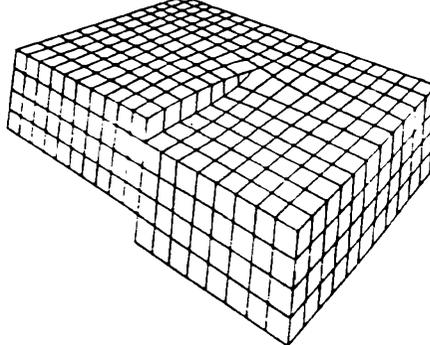
كلوريد الفضة ويمثل فيه أيون الكاديوم
موقعاً في البلورة مع إحداث فراغ لغرض
التعادل الكهربائي

أكسيد النيكل حيث يحتل أيون الليثيوم
موقعاً طبيعياً مسبباً وجود أيون نيكل
بعدد أكبر من الشحنات (Ni^{3+})

الشكل (٦)

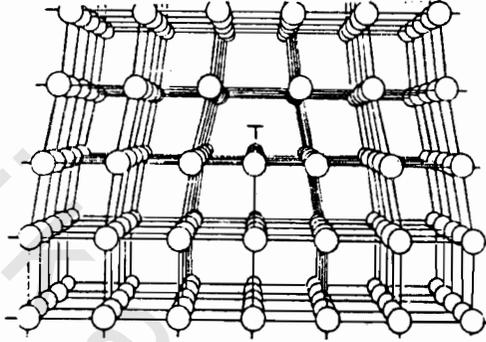
٥ - فنخلع مجموعة كبيرة من ذرات بللورة ما عن مواقعها الطبيعية عند تعرض البللورة إلى تأثيرات قوة خارجية . وتظهر في البللورة نتيجة لهذه العملية مجموعة من الذرات تمتد مسافة قصيرة ضمن الهيكل البللورى وينتج عن ذلك تشوه في ابعاد البللورة ومواقع الذرات فيها . والانخلاع (Dislocation) يؤدي عادة إلى ظهور الفراغات والذرات البينية في البللورة . وهناك نوعان من الانخلاع :

(أ) **الإنخلاع اللولبي** Screw Dislocation ؛ وينتج عن حركة جزء من البللورة مسافة معينة قياساً بالجزء الآخر من الهيكل البللورى (الشكل ٧) .



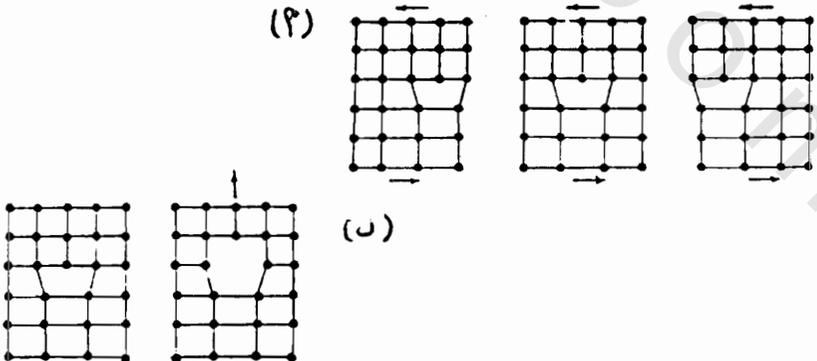
الشكل (٧) مخطط لانخلاع لولبي في بلورة صلبة

(ب) انخلاع الحافة Edge Dislocation : وتشتمل البلورة عندئذ على زيادة نصف مستوى من الذرات البلورية ضمن هيكل البلورة (الشكل ٨) . ويمكن لهذه الذرات الإضافية الحركة باتجاه معين ، وتساعد هذه الحركة على نقل بعض ذرات المادة من داخل الهيكل البلوري إلى السطح لتلعب دوراً في الإمتزاز أو التفاعل الكيميائي (الشكل ٩) .



الشكل (٨) مخطط لانخلاع الحافة في بلورة صلبة

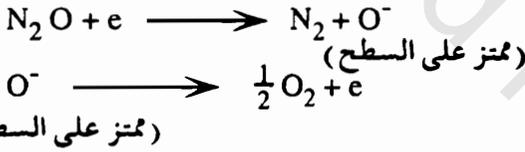
المواد الصلبة من النوعين المشار إليهما في الفقرتين (٣) و (٤) سابقاً تكون عادة أشباه موصلات ولقد وجد أن الإلكترونات التي تساعد على التعادل الكهربائي في الأكاسيد الفلزية المشتملة على زيادة من الفلز تنقيد عادة بالقرب من الكاتيونات الفلزية البينية أو في الفراغات الأنيونية نفسها ، وتمثل مثل هذه الأكاسيد أشباه موصلات من النوع السالب (n-type) . أما في الأكاسيد الفلزية التي تحتوي على زيادة من الأوكسجين فإن الفراغات الكاتيونية أو الأنيونات البينية تمثل مستويات الشوائب (Impurity Levels) مما يجعل هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة (p-type) .



الشكل (٩)

وتتميز العوامل الحافزة الفعالة بوجود عيوب بللورية في هياكلها البللورية ، وتلعب هذه العيوب البللورية دوراً مهماً في فعلها الحافز . وخاصة تلك العوامل الحفازة المحضرة باختزال الأكاسيد الفلزية أو الكبريتيدات الفلزية أو بعض الأملاح الفلزية ، ويتحول الكاتيون الفلزى بنتيجة الاختزال إلى حالة تأكسد أدنى ، وقد تؤدي عملية الاختزال إلى تحرر الفلز نفسه بحالة حرة . وأن تكوين حالات أدنى للتأكسد هو أكثر شيوعاً وأهمية بالنسبة للفعل الحفزى . وتدل نتائج التحليل الكيميائى الدقيق للمواد المحضرة بعملية الاختزال على وجود عيوب بللورية فى هذه المواد نتيجة الزيادة من الكاتيونات الفلزية المتكونة فيها .

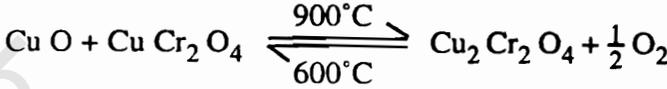
يلعب التركيب الكيميائى دوراً مهماً فى الفعل الحفزى . حيث يجرى تفكك أو أكسيد النتروز إلى نتروجين وأوكسجين على سطح أكاسيد النحاسوز Cu_2O والنيكل NiO بفعالية كبيرة بإعتبار هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة . وكانت فعالية أو أكسيد الخارصين ZnO ، وهو شبه موصل سالب ، قليلة أو معدومة فى عملية التفكك ، بينما أظهر أو أكسيد المغنسيوم MgO فعالية معتدلة لكونه مادة عازلة . وتأتى الفعالية الكبيرة لأكاسيد النحاسوز والنيكل من جراء قدرتها على تجهيز جزيئات N_2O التى تعانى الإمتزاز على سطح الأوكسيد بالإلكترونات وفق المعادلة :



ولقد استعملت طرق مختلفة لدراسة تركيب العامل الحافز ولتمييز أنواع العيوب البللورية الموجودة فيه . فقد أثبتت دراسة العوامل الحافزة بالأشعة السينية كونها مواداً بللورية رغم احتوائها على عيوب بللورية . وقد ساعدت الدراسة بالأشعة السينية على تمييز الأطوار المختلفة فى المادة الحفازة وعلى تقدير المسافة بين الذرات أو الأيونات الموجودة فى الهيكل البللورى ، كما وأصبح بالإمكان تقدير حجوم البللورات الموجودة فى المادة الصلبة .

أثبتت دراسة العامل الحافز كروميت النحاس بفعل الأشعة السينية على احتواء المادة على خليط من النحاس وأوكسيد النحاس مع كروميت النحاسوز أو النحاسيك . ويتم تحضير هذا العامل الحافز بخلط محاليل أملاح النحاس مع كرومات الأمونيوم ،

ويكون تركيب الراسب الأولى $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ الذى يتحول فى درجات الحرارة المنخفضة إلى CuO و CuCr_2O_4 . وعند استعماله كعامل حافز لأغراض تفاعلات الهدرجة فإنه يعانى اختزالاً جزئياً أو كلياً إلى النحاس و $\text{Cr}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$. وبإعادة الفعالية إليه فى الهواء بدرجات الحرارة العالية فإنه يحدث التحول التالى :



تستعمل طريقة الحيود الإلكتروني (Electron Diffraction) لدراسة سطح وتركيب العامل الحافز . والطريقة شبيهة إلى حد كبير بحيود الأشعة السينية إلا أن الحزمة الإلكترونية المستعملة فى هذه الدراسة تستطيع الاختراق إلى عمق يتراوح من 5 إلى ألف ذرة فقط ، وبذا يصبح بالإمكان دراسة طبقات السطح للعامل الحافز وكذلك دراسة الأغشية الرقيقة التى تتكون على سطحه من جراء عملية الإمتزاز .

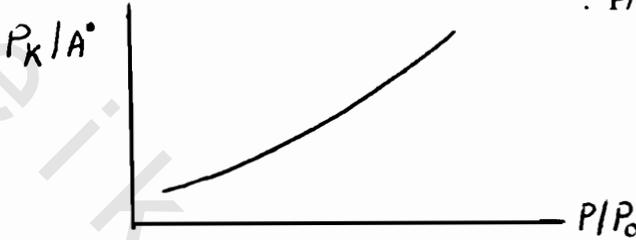
ويجرى استعمال المجهر الإلكتروني (Electron Microscope) لدراسة مقاطع رقيقة من العامل الحافز ، ويمكن بواسطة هذا المجهر دراسة بعض أنواع الشقوق (Cracks) والمسامات (Pores) فى العوامل الحفازة . كما واستعملت قياسات التوصيل الكهربائى فى دراسة سطوح العوامل الحفازة كالأكاسيد والكبريتيدات وكذلك فى دراسة التفاعلات التى تحدث على السطوح . وتفيد الدراسات المغناطيسية فى زيادة معلوماتنا عن حالة التكافؤ والظروف الذرية للعامل الحافز . وقد جرى تطبيق هذه الدراسات على العديد من الأكاسيد الفلزية التى تتصف بالبارامغناطيسية . كما واستعمل مجهر الإنبعاث المجالى (Field Emission Microscope) لدراسة البلورات المنفردة ودور المستويات البلورية فى عمليات الإمتزاز والفعل الحافز .

ويتم قياس المساحة السطحية الفعلية للعوامل الحفازة بطريقة الإمتزاز الطبيعى لبعض الغازات كالتروجين والكربتون والزينون على سطوحها . ومن المهم بمكان التعرف على طبيعة المسامات والشقوق الموجودة فى العامل الحافز . فعندما يتم إمتزاز غاز ما على سطح مادة صلبة مسامية فإن سمك طبقة الإمتزاز يتوقف على ضغط الغاز . وبزيادة ضغط الغاز يتم الوصول إلى حالة تمتلئ عندها المسامات الصغيرة بالغاز المسال نتيجة تكثف الغاز فى المسامات . وبافتراض أن R_p يعبر عن نصف قطر المسامة

التي تمتلئ بالسائل عند الضغط النسبي P/P_0 باعتبار P ضغط الغاز عند امتلاء المسام بالغاز المسال و P_0 ضغط البخار المشبع وتكون المعادلة هي :

$$R_k = d - \frac{2\gamma v}{RT \ln P/P_0} \quad (1)$$

حيث d سمك طبقة الغاز المكثف على السطح ، γ الشد السطحي للغاز ، v الحجم المولي للسائل الناتج من التكثيف . يلاحظ في الشكل (١٠) تغير قيم R_k تبعاً لزيادة قيم P/P_0 .



الشكل (١٠) تغير قيم R_k مع تغير P/P_0

كما ويمكن الحصول على معدل نصف قطر المسام r_0 بدلالة المساحة السطحية S للمادة الصلبة و V_s الحجم الكلي للمسامات باستعمال المعادلة :

$$r_0 = \frac{2V_s}{S} \quad (2)$$

العامل الإلكتروني في الفعل الحفزي :

يحدث التفاعل الكيميائي المشتمل على عامل حفاز وفق الخطوات التالية :

- ١ - الإمتزاز الكيميائي للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز .
- ٢ - حدوث تفاعل بين المعقدات المتكونة على السطح .
- ٣ - ابتزاز (Dwsorption) نواتج التفاعل وابتعادها عن سطح العامل الحفاز .

وتحدد سرعة التفاعل في أغلب الأحيان بدلالة السرعة التي تتكون بها المعقدات الكيميائية على سطح العامل الحفاز ، وترتبط هذه المعقدات بالسطح من خلال روابط تساهمية أو أيونية ، ولذا فإن نظرية تكوين هذه الروابط تعتبر مهمة من أجل فهم الفعالية النوعية للعامل الحفاز . أن تكوين المعقد الكيميائي على سطح ينتج من جراء انتقال إلكترونات ، وتتكون عندئذ أيونات موجبة أو سالبة على السطح . وطبيعي أن يعتمد مثل هذا الانتقال الإلكتروني على السالبية الكهربائية (Electronegativity) لكل من السطح والدقائق التي تعانى الإمتزاز عليه ، ولغرض تكوين أيونات موجبة

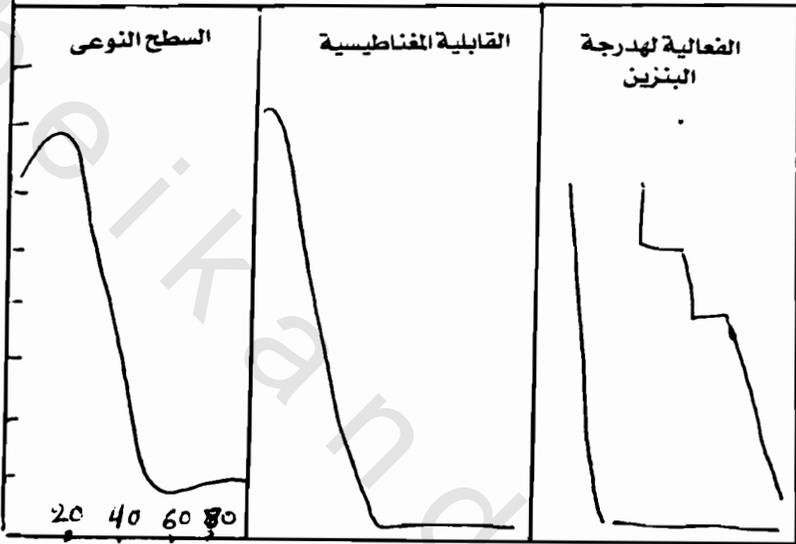
على سطح عامل حافز فلزى لا بد أن تكون دالة الشغل للسطح الفلزى كبيرة ، وأن يتوفر عدد من مستويات الطاقة الخالية للدقائق التى تعانى الإمتزاز . كما ولا بد أن تكون طاقات المستويات الخالية للدقائق أعلى من طاقة فيرمى للفلز . ويؤدى استمرار امتزاز الدقائق على سطح الفلز إلى زيادة ارتفاع مستوى فيرمى . أما تكوين أيونات سالبة على سطح عامل حافز فلزى فإنه يستوجب كون مستوى فيرمى للفلز منخفضاً ، ووجود عدد من مستويات الطاقة للدقائق التى تعانى الإمتزاز والمليئة بالإلكترونات . ولا بد أن تكون هذه المستويات قريبة من قمة مستوى فيرمى .

تتكون روابط تساهمية قوية عندما يحدث تداخل قوى بين دوال الموجة الإلكترونية (Electron Wave Functions) للعامل الحافز والدقائق التى تعانى الإمتزاز عليه . ويصبح هذا التداخل والإلتحام على أشده عند وجود مستويات من نوع d خالية بصورة كلية أو جزئية بالقرب من مستوى فيرمى . وتكون كثافة مستويات d تفصاها فى فلزات النيكل والبلاديوم والبلاتين مما يشجع تكوين روابط تساهمية قوية مع هذه الفلزات .

إن الارتباط القوى للمعقدات بسطح معين يقلل من الفعل الحفزى لأن سطح العامل الحافز يصبح مغطى كلياً بالدقائق المتزرة ، وأن سرعة التفاعل تتوقف عندئذ على سرعة ابتزاز وتحرر نواتج التفاعل من السطح ، والفعل الحفزى الجيد يتطلب تكوين روابط معتدلة القوة على السطح ، إذ أن التغير فى مستوى فيرمى مع زيادة تغطية السطح بالدقائق المتزرة تحت هذه الظروف يسمح ببلوغ المنظومة إلى الحالة التى يتم فيها الإمتزاز والإبتزاز معا بسرعة معقولة .

ويأتى الدليل التجريبي على أهمية العامل الإلكتروني فى الفعل الحفزى من دراسة فعالية سلسلة من السبائك الثنائية التكوين . فقد درست المساحة السطحية والقابلية المغناطيسية والقدرة على هدرجة البنزين فى الطور السائل عند ضغط ٢٥٠ جو لسلسلة من سبائك النيكل مع النحاس كما فى الشكل (١١) . فلو حظ تناقص المساحة السطحية للسبيكة بازداد محتوى السبيكة من النحاس ، وعندما احتوت السبيكة على ٤٠٪ من النحاس قلت مساحتها السطحية إلى ٤٠٪ من المساحة الأصلية للنيكل ، كما وأن القابلية المغناطيسية هى الأخرى قد قلت بدرجة محسوسة

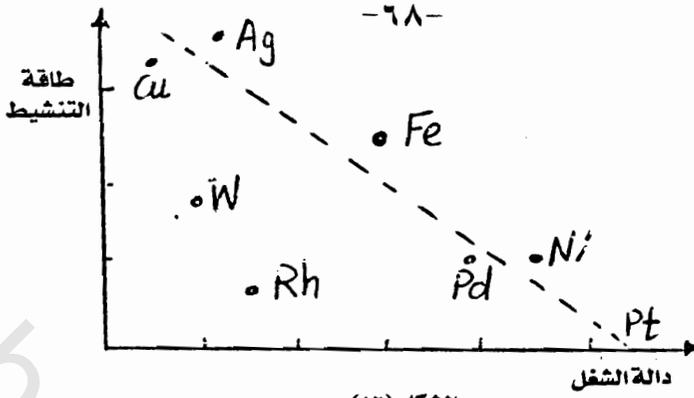
عند بلوغ هذا التركيب . أما الفعل الحفزي في هدرجة البنزين فإنه هو الآخر أخذ بالتناقص حتى اختفت الفعالية كلياً عند تركيب ٤٠٪ من النحاس في السبكة .
وتدل هذه النتائج على أن الفعل الحفزي للسبكة يقل مع امتلاء الثقوب في حزمة d من قبل إلكترونات التكافؤ للنحاس المضاف .



محتوى السبكة من النحاس %

الشكل (١١)

تمت دراسة التفاعل بين الأمونيا والديوتيريوم على الرقوق (الأغشية) الفلزية المحضرة بالتبخير لعدد من العناصر الفلزية . ودلت حركات التفاعلات التي جرت على الرقوق على تقارب شديد لقيم عامل التردد (Frequency Factor) في معادلة السرعة باستثناء القيمة الناتجة من رق التنجستن . وكانت الاختلافات في فعاليات الفلزات ناجمة عن تباين قيم طاقات التنشيط التي تراوحت قيمها من ٢١ كيلو جول للمول على البلاتين إلى ٥٧ كيلو جول للمول على الفضة . ولا يوجد ارتباط واضح بين طاقة التنشيط والتركيب البللوري ، ولكن العلاقة بين قيم طاقة التنشيط للتفاعل ودوال الشغل كانت كما في الشكل (١٢) . والملاحظ في هذا الشكل أن طاقة التنشيط كانت منخفضة بالنسبة للفلزات التي تمتاز بدوال شغل عالية مع استثناء التنجستن والروديوم . وفسرت هذه العلاقة على أساس حدوث تفاعل التبادل بين الأمونيا والديوتيريوم من خلال تكوين أيونات الأمونيوم على السطح .



(الشكل ١٢)

ويمكن دراسة أهمية العامل الإلكتروني للأكاسيد في الفعل الحفزي بطريقتين :

١ - دراسة تفاعل معين على سطح عدد من الأكاسيد . والتفاعل الذي يتم اختياره لهذا الغرض يجب أن يكون من النوع الذي تشتمل الخطوة المقررة للسرعة فيه على انتقال الإلكترونات .

٢ - دراسة تفاعل معين على أكسيد واحد ومن ثم تغيير فعالية الأوكسيد من خلال ادخال عيوب بلورية فيه ، ومن ثم دراسة تغيرات الفعالية والخواص الكهربية بعد ادخال تلك العيوب .

وقد عللت تغيرات الفعالية للأكاسيد على اعتبار أن الخطوة المقررة للتفاعل تشتمل على تكوين معقد أيوني على سطح العامل الحافز . فإذا كان المعقد مشحوناً بشحنة سالبة فإن سرعة تكوينه لا بد أن تبلغ أقصاها على الأكاسيد شبه الموصلية من النوع السالب . ويجب أن تزداد السرعة من جراء دخول كاتيونات بتكافؤات عالية داخل الهيكل البللوري للأوكسيد وما يترتب على ذلك من زيادة عدد الإلكترونات الحرة فيه . أما المعقد الموجب الشحنة فإنه يتكون بسرعة أكبر على الأكاسيد شبه الموصلية الموجبة .

هندسة سطح العامل الحافز والفعل الحفزي :

تلعب هندسة سطح العامل الحافز دوراً مهماً في الفعل الحافز وقد نادى العالم الكيميائي تايلر Tyler عام ١٩٢٥ بفكرة المراكز الفعالة (Active Centers) كنتيجة لقناعته بعدم تجانس سطح العامل الحافز وتباين الفعل الحفزي لذرات السطح . والمراكز الفعالة تمثل تلك المواقع على سطح العامل الحافز التي تمتاز بفعالية حفزية

عالية . وتكون الذرات فى هذه المراكز مرتبطة عادة ارتباطاً ضعيفاً بهيكل العامل الحافز ، كما وتكون روابط التكافؤ لهذه الذرات غير مشبعة .

يمكن تمييز أنواع من العيوب البللورية على سطح العامل الحافز منها :

١ - الذرات التى تقع عند الحافات (Edge Atoms) والأركان (Cornet Atoms) تكون أقل ارتباطاً بالهيكل البللورى من الذرات الاعتيادية للسطح .

٢ - الذرات الواقعة عند السلالم (Steps) تمثل مواقع ضعيفة الارتباط بسطح العامل الحافز .

٣ - الذرات التى تمثل مواقع الانخلاع (Dislocation) على سطح العامل الحافز تكون ضعيفة الارتباط بالسطح .

٤ - وجود الشوائب على السطح يؤدي إلى ظهور مراكز متباينة القوة فى ارتباطها بالسطح .

٥ - العامل الحافز المركب يشتمل على مراكز متباينة .

وهناك نوعان من المراكز على سطح الأكاسيد الفلزية . وتختلف مواقع أنيونات الأوكسجين فى شدة ارتباطها عن مواقع كاتيونات الفلز .

وتوجد دلائل كثيرة لدعم فكرة المراكز الفعالة منها :

(أ) تقل حرارة الإمتزاز عادة على سطح أية مادة صلبة مع ازدياد كمية الإمتزاز على السطح . ويعتبر هذا دليلاً كافياً على عدم تجانس المراكز السطحية وتباين قدرتها الإمتزازية . فالإمتزاز الذى يحدث على سطح معين خال من مادة مُمتزة يكون شديداً ومصحوباً بتغير كبير فى الحرارة . أما الإمتزاز التالى فإنه يحدث على سطح معنى بصورة جزئية بالدقائق الممتزة ولذا فإنه يشتمل على تغير حرارى أقل وأنه يحدث على مراكز أقل فعالية من المراكز التى يحدث عليها الإمتزاز أول الأمر .

(ب) عند تعريض العامل الحافز إلى الحرارة فإنه يحدث تغير قليل فى مساحته السطحية ومع ذلك فإن التغير فى الفعل الحفزى يكون كبيراً وملحوظاً . فالحرارة المؤثرة فى العامل الحافز تعمل على تغيير مساحات الشقوق والمسامات

بالإضافة إلى تأثيراتها على مواقع الذرات والأيونات وتقليلها للعيوب البلورية على سطح العامل الحافز .

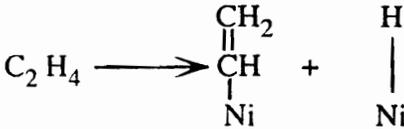
(ج) عند إضافة كمية قليلة من مادة سمية إلى سطح عامل حافز يحدث نقصان كبير في الفعل الحفزي . والمعروف أن المادة السمية تعاني امتزازاً قوياً على المواد الفعالة فتبطل عمل العامل الحافز ، ومن الأمثلة على تسمم المراكز الفعالة للعامل الحافز السليكا - ألومينا عند إضافة آثار من بعض القواعد العضوية (كالكوينولين) إليه . وأن لكيفية ارتباط الجزيئات أو الدقائق الممتزة أو الناتجة من التفكك أهمية خاصة في الفعل الحفزي ، ويمكن توضيح هذه الفكرة بدلالة تفاعل تبادل الأوليفينات مع الديوتيريوم على سطح العامل الحافز من فلز النيكل :



واقترحت ميكانيكان لتفسير حدوث هذا التفاعل :

١ - امتزاز جزيئية الإثيلين على ذرتين متجاورتين من سطح النيكل بعد انفتاح الرابطة المزدوجة في الإثيلين الممتز ، ثم يحدث تفاعل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على السطح لتكوين ناتج إثيليني يشتمل على ذرة واحدة من الديوتيريوم (C_2H_3D) الذي يرتبط بذرة نيكل واحدة على السطح . ويمكن للجزيئية الممتزة هذه أن تفقد ذرة هيدروجين بينما تبقى بقية الجزيئية المشتملة على الديوتيريوم مرتبطة بالسطح لتعيد الكرة ثانية وذلك بالتفاعل مع ذرة ديوتيريوم مجاورة وتكزين جزيئية إثيلين تشتمل على ذرتين من الديوتيريوم .

٢ - والاحتمال الآخر هو ارتباط جزيئية الإثيلين بذرة واحدة من سطح النيكل كما في :



ثم يحدث التبادل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على النحو التالي :

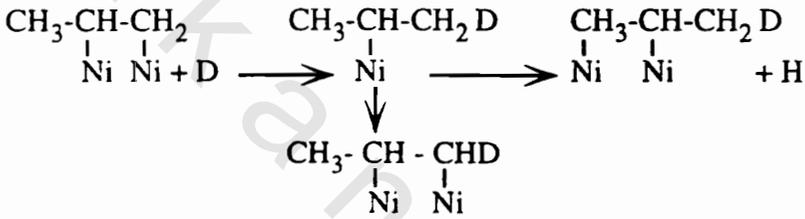


وهذا الاحتمال أضعف بكثير من الميكانيكية المقترحة في (١) .

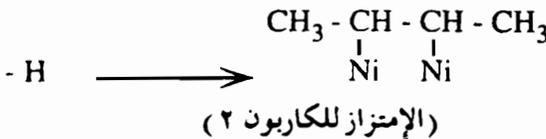
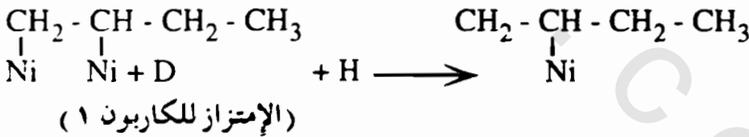
ويمكن التحقق من صحة الميكانيكية (١) من خلال عدم إمكان حدوث تبادل بين C_2H_4 و C_2D_4 في الظروف التي يتم عندها تبادل مع D_2 . ويدل هذا على أن الهيدروكربونات الناتجة وفق هذه الميكانيكية لا تجهز ذرات H أو D . وقد دعمت هذه الحقيقة بالنتائج المستحصلة لهيدروكربونات لها أوزان حزبية عالية . وتوضح هذه النتائج :

(أ) بأن جميع ذرات الهيدروجين في مثل هذه الأوليفينات قادرة على التبادل مع الديوتيريوم ، حيث لا يقتصر التبادل على الذرات المجاورة للرابطة المزدوجة .

(ب) ويحدث انتقال للرابطة مصحوباً بالتبادل فقط بوجود الهيدروجين . ويمكن توضيح ذلك مع البروبين :



ولذا فإن الجزئية الناتجة المتحررة تكون إما $CH_3CH = CHD$ أو $CH_3CH = CHD$. ويمكن زيادة توضيح مرحلة انتقال الرابطة المزدوجة بالاستعانة بميكانيكية إمتزاز البيوتين ، وذلك بإضافة وفقدان ذرة هيدروجين :

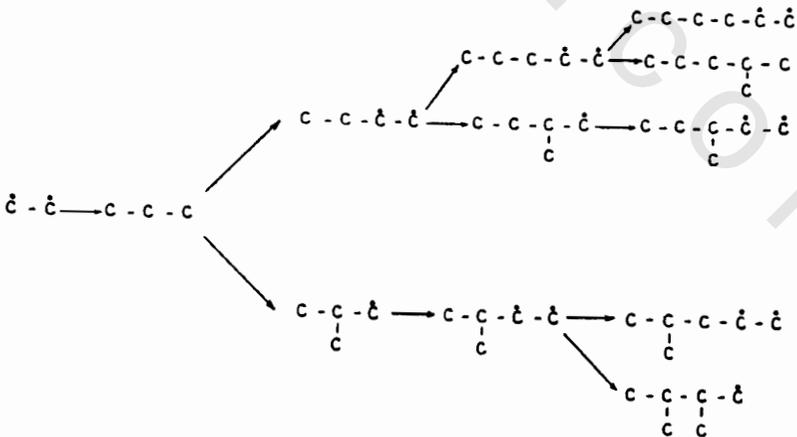


ترتبت أمور كثيرة ومهمة على هذه النتائج . أن لبلورة النيكل تركيب مكعب مركزي الوجه طول ضلعه ٣,٥ انكستروم ويكون ارتباط ذرات النيكل المتجاورة ببعده ٢,٤٧ انكستروم . فإذا كان البعد بين ذرتي الكربون في الإثيلين يساوي ١,٥٤ انكستروم ، وكانت الرابطة Ni - C مشابهة لما في كاربونيل النيكل (أي ١,٨٢ انكستروم)

فإن جزيئية الإثيلين الممتزة ثلاثم نفسها مع المسافة التي تفصل ذرتى النيكل المتجاورتين Ni - Ni على السطح مع حدوث تشوه طفيف فى الزاوية Ni - C - C قيمتها 109°.28 فى الارتباط الهرمى (Tetrahedral Bond).

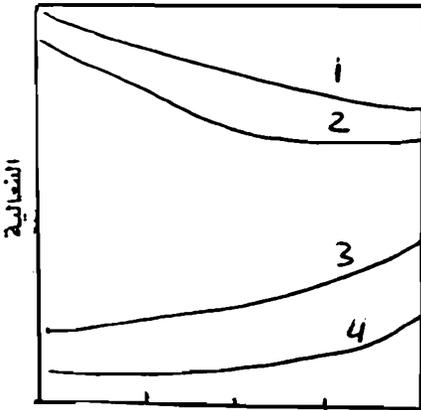
يتضح من هذا أن إمتزاز الهيدروكاربونات على ذرتين متجاورتين من سطح فلز يمكن أن يتم دون أن يكون مصحوباً بتوتر محسوس على السطح وذلك إذا تراوحت المسافة بين كل ذرتين متجاورتين من ٢,٤ إلى ٢,٨ انكستروم . وتحقق هذه الميكانيكية على سطوح النيكل والكوبالت والنحاس والبلاتين والبلاديوم ، ولذا فإن هذه الفلزات جميعها تصلح كعوامل حفازة لهدرجة الآصرة الإليفينية .

ولقد وجد عند إمرار مخلوط آحادى أو أكسيد الكاربون مع الهيدروجين على فلزات الكوبالت والحديد تنتج هيدروكاربونات ، كحولات متنوعة بأوزان جزيئية متباينة وإن الميكانيكية الدقيقة لهذا التفاعل غير معروفة ، ولكن توزيع النتائج وحقيقة أن الأوليفينات المتكونة تشتمل على روابط مزدوجة فى الموقع ١ و ٢ تدل على النمو التدريجى لسلسلة الهيدروكاربون نتيجة إضافة مجموعة CH_2- أو $CHOH$ إلى إحدى نهايتى السلسلة . وترتبط المادة الوسطية الممتزة بالسطح من نقطتين ، والمتطلبات الهندسية لهذا الإمتزاز شبيهة بتلك المتعلقة بإمتزاز الإثيلين ، وتعرف هذه التفاعلات بعملية فيشر - تروپش (Fischer-Tropsch Process) ويبين الشكل (١٣) بعض تفاعلات فيشر - تروپش .

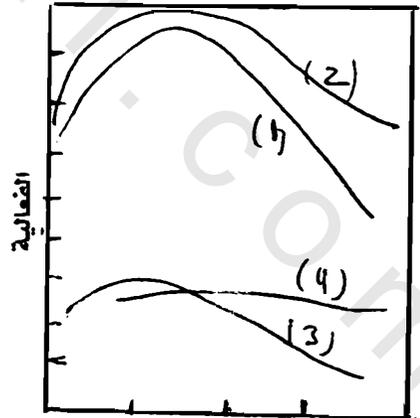


الشكل (١٣)

قام بعض الباحثين بتحضير نماذج مختلفة من العامل الحافز أو أكسيد المغنسيوم، وعينوا الحجم البللوري لها وتمكنوا من تقدير ثوابتها البللورية مستعملين الأشعة السينية في الدراسة . كما درسوا بعد ذلك فعالية هذه النماذج بالنسبة لتفاعل تحويل البيوتانول في درجات الحرارة من ٤٠٠ إلى ٤٦٠ مئوية إلى بيوتير ألديهيد وذلك بإزالة الهيدروجين من الكحول ، ومن ثم تحويل الألديهيد إلى بيوتيلين بإزالة الماء . ويلاحظ في الشكل (١٤) تأثير الحجم البللوري للعامل الحافز على الفعل الحفزي . ويبين الشكل أن التفاعل المشتمل على إزالة الهيدروجين يفضل على الهيكل البللوري المضغوط ، أما إزالة الماء فتتم بصورة أفضل وأسرع على هيكل بللوري ممتدد ، وتزداد شدة التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة . وتدل هذه النتائج على أن ذرتي الهيدروجين المزالتين في تفاعل إزالة الهيدروجين من البيوتانول لابد أن تكونا أقرب لبعضهما البعض من ذرة الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل المزالتين في تفاعل إزالة الماء من الألديهيد . وفسرت هذه النتيجة بأن تفاعل إزالة الهيدروجين يتطلب الهيكل البللوري المضغوط . أن الحجم البللوري المناسب هو حصيللة عاملين متضارين . وكلما قل الحجم البللوري زادت المساحة السطحية بالنسبة لوحدة الوزن . وعندما يصبح الحجم متناهيًا في الصغر فإن قوى الترابط لذرات السطح تتغير إلى حد تسبب عندها نقصانًا ملحوظًا في فعالية المراكز الفعالة .



البعء البللورى



الحجم البللورى

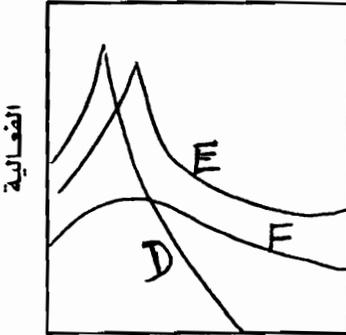
المركبات والحوامل Promoters and Carriers :

عند إضافة مادة مثل B إلى عامل حفاز مثل A الذي يشتمل على مكون واحد ، تتكون نواتج عديدة من جراء التغييرات التي تطرأ على طبيعة العامل الحفاز من حيث الخواص الطبيعية والمتانة والمسامية وغيرها . وعند تفحص سطح العامل الحفاز الجديد فإنه يمكن تمييز المساحات التالية عليه :

(أ) مساحات خاصة بالمادة A . (ب) مساحات خاصة بالمادة B .

(ج) مساحات تشتمل على المادتين A و B بشكل محلول صلب أو مركب كيميائي .

تدعى المادة المضافة (B) بالمركب (Promoter) عندما تسبب الإضافة القليلة منها (أقل من عشرة بالمائة من تكوين العامل الحفاز) إلى زيادة ملحوظة في الفعل الحفاز ، ويبين الشكل (١٥) نماذج من المركبات . وتزداد الفعالية في هذه المواد إلى الحد الأقصى عند بلوغ تركيز معين (تركيز حرج) من المركب في العامل الحفاز ، ثم تقل فعالية العامل الحفاز مع تزايد تركيز المركب حتى يختفى الفعل الحفاز كلياً ، أو يبقى الفعل الحفاز عند حد معين وذلك على مدى من تركيز المركب .

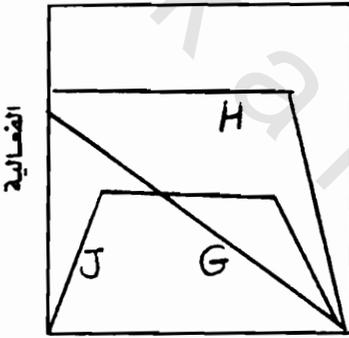


النسبة المئوية للمكون الثاني

الشكل (١٥) نماذج من فعل المركبات
D - المركب غير فعال .
E - المركب له فعالية ايجابية .
P - النتائج التجريبية لا تكفى لتبيان شكل المنحنى

وتدعى المادة المضافة B بالحوامل (Carrier) عندما تؤلف كمية ملموسة في كيان العامل الحفاز . وتكون مهمة الحامل تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحفاز . ولا يتمتع الحامل بأى فعل حفاز ويبقى الفعل الحفاز مقتصرًا على المادة الحفازة A . يلاحظ في الشكل (١٦) ثلاثة أنماط من الحوامل . والخط G في الشكل يبين أبسط أنواع

الحوامل ، حيث يقتصر دوره على تخفيف شدة الفعل الحفزي وتوزيعه على مساحة أوسع . وقد تبقى فعالية العامل الحافز ثابتة بوجود مقادير كبيرة من الحامل مع العامل الحافز وتقل الفعالية في هذه الحالة كما في الخط H في الشكل . ويوصف هذا النمط من تأثير الحامل في الفعل الحفزي بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . وقد تسبب إضافة المادة B إلى العامل الحافز A زيادة ملحوظة في الفعل الحفزي كما في J وذلك نتيجة لفعل المادة المضافة على إزالة بعض الخواص السلبية للعامل الحافز . وتقل فعالية العامل الحافز A إذا لم تكن هناك فعالية إضافية للمادة B كما في الشكل (١٧) . وإذا كان للمركب الجديد المتكون من A و B فعالية مساعدة أكثر شأنًا (كما في الخط G) أو أقل شأنًا (وفق الخط B) فإن مثل هذه الفعالية تستمر على مدى أوسع من التركيز قياساً بالحالة قبل إضافة المادة B .



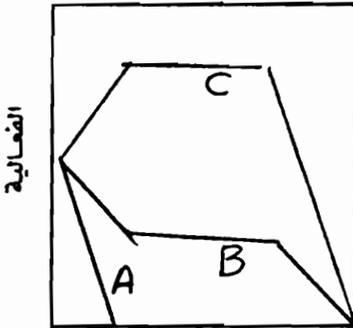
النسبة المثوية للمكون الثاني

الشكل (١٦) أنماط من فعل الحامل

G - تخفيف مباشر .

H - تخفيف متأخر

J - منع التلبد .



النسبة المثوية للمكون الثاني

الشكل (١٧) تكوين مركب في عامل

مسا - يشتمل على مكونين ؛

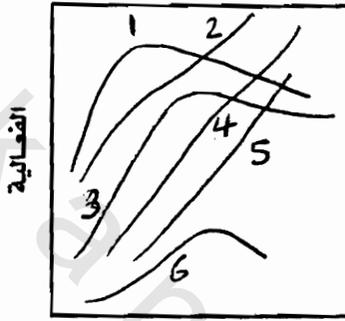
A - المركب غير فعال .

B - المركب أقل فعالية من المكون الأول .

C - المركب أكثر فعالية من المكون الأول .

المُرَقِيَّات Promoters :

درس عدد من الباحثين اختزال أكسيد الكربون بواسطة الهيدروجين باستعمال العامل الحافز النيكل المسند (Supported Mickle) الذي يحتوى على مقادير مختلفة من الأكاسيد كعوامل حفازة ، وكانت نتيجة الدراسة مبينة في الشكل (١٨) وتدل نتيجة الدراسة على أن تركيز المرقى اللازم لعملية الاختزال يختلف تبعاً لنوع الأوكسيد المستعمل . إن إضافة المرقى تسبب دوماً زيادة أولية ملحوظة في سرعة تفاعل الاختزال .



النسبة المئوية للمكون الثانى

- | | |
|--|---|
| - - CO ₂ لاختزال ThO ₂ (٢) | الشكل (١٨) مرقى : |
| بواسطة الهيدروجين . | Ca ₂ O ₃ لاختزال CO بواسطة الهيدروجين . |
| - - CO لاختزال BeO (٤) | - - CO ₂ لاختزال ThO ₂ (٢) |
| - - CO ₂ لاختزال BeO (٦) | - - CO ₂ لاختزال CH ₃ (٥) |

وقد يؤثر المرقى فى الفعل الحفزى نتيجة لتغييره التركيب الإلكتروني للعامل الحافز الصلب ، بحيث يزداد الفعل الحفزى لكل وحدة مساحة . ويحدث هذا تماماً عند إضافة أكسيد البوتاسيوم إلى العامل الحافز الجديد المستعمل فى تحضير الأمونيا . وقد يكون لتفاعل كيميائى مسارات ونواتج متباينة ، فيكون دور المرقى فى مثل هذه الحالة زيادة شدة التفاعل فى مسار معين دون غيره بحيث يتيسر الحصول على ناتج معين دون سواه . والمثال على هذا السلوك هو أكسيد البوتاسيوم المضاف إلى العامل الحافز كروميا - الألومنيا المستعمل لتحويل الهبتان إلى طولوين . وقد تقل فعالية العامل الحافز مع زيادة زمن استعماله فى تفاعل كيميائى بسبب حدوث تفاعلات

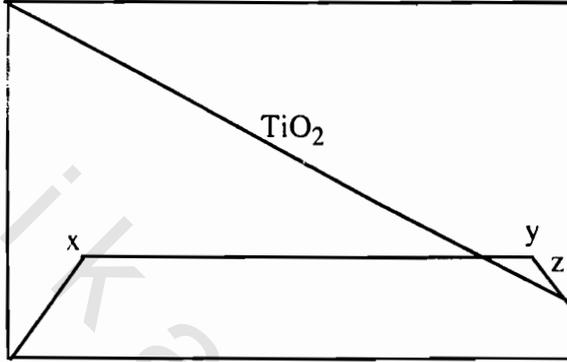
كالتحطيم (Cracking) والبلمرية (Polymerization) التي تؤدي إلى اتساخ (Fouling) العامل الحافز . إن مثل هذه التفاعلات تحدث عادة على المواقع الحامضية من سطح العامل الحافز مسببة تسمم السطح وتناقص فعاليته في التفاعل .

فعل الحامل Carrier Action :

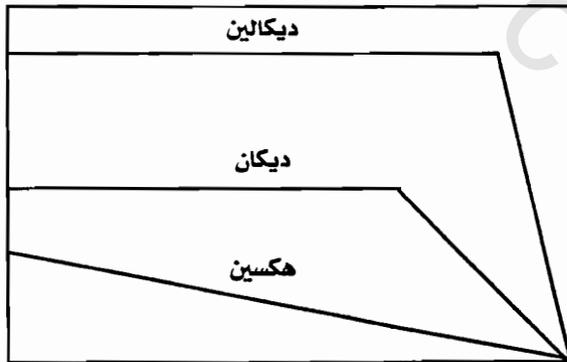
يفيد الحامل (Carrier) المضاف إلى عامل حافز في تحسين خواصه الطبيعية وزيادة المساحة السطحية للمواد الفعالة فيه . ويحدث في المادة تفاعل بين الحامل والمكون الفعال في العامل الحافز مما ينتج عنه تغير ملحوظ في طبيعة العامل الحافز . ويتوقف مقدار ما يحدث من تغير في الفعل الحفزي نتيجة إضافة الحامل إليه على المساحة السطحية الفعلية للعامل الحافز . فإذا كانت هذه المساحة كبيرة فإن دور الحامل يقتصر عندئذ على التخفيف حيث يصبح الحامل كعامل مخفف حامل (Inert Pilment) ، ويصبح تناقص الفعالية مع الزمن أكثر انتظاماً وثباتاً . وإذا كانت مساحة العامل الحافز المسند (Supported Catalyst) معتدلة ، فإن إضافة الحامل سيكون لها تأثير قليل من الفعالية طالما كان تركيز المكون الفعال في العامل الحافز كبيراً . وتقل الفعالية فقط عندما يصبح تركيز المكون الفعال في العامل الحافز صغيراً جداً ، ويدعى هذا السلوك بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . أما إذا كان العامل الحافز من النوع الذي تقلص مساحته السطحية بسرعة كبيرة فإن إضافة الحامل إليه تسبب عندئذ زيادة ملحوظة في الفعل الحفزي .

لقد استعملت المواد TiO_2 و Cu كموامل حفازة في تفاعل إزالة الهيدروجين من الديكاليين بدرجة ٥٠٠ مئوية وذلك بعد إضافة حامل مثل أوكسيد المغنسيوم MgO إلى هذه المواد الحفازة كما في الشكل (١٩) وقد وجد أن العامل الحافز المسند TiO_2 MgO يمتاز بمساحة سطحية كبيرة وأن دور الحامل فيه يقتصر على التخفيف . والمساحة السطحية للعامل الحافز الخالي من الحامل فيه غير مستقرة وتقلص بسرعة خلال ساعات قليلة عقب تحضيرها . والملاحظ أن أوكسيد المغنسيوم يضمن استقراراً مشهوداً للعامل الحافز بحيث تتوقف المساحة السطحية عن التقلص ويحافظ على مساحة سطحية شبه ثابتة . وقد لوحظت ظاهرة التخفيف المتأخر عند استعمال أوكسيد الكروم كحامل كما هو واضح في الشكل (٢٠) وذلك في تفاعل تفكك

الديكاليين والديكان والهكسان حيث يتضح من الشكل أن تركيز العامل الحافز الذي يبدأ عنده التخفيف يعتمد على حجم جزيئية الهيدروكاربون .



الشكل (١٩) فعل الحامل مع العوامل الحفازة من النحاس وأوكسيد التيتانيوم المستخدم لإزالة الهيدروجين من الديكاليين بدرجة ٥٠٠° . الحامل المستخدم هو أوكسيد المغنسيوم . منع التلبد يبدأ عند X والتخفيف عند T . أما عند Z فإن الأوكسيد لا يختزل إلى الفلز .



الشكل (٢٠)

تأثير تركيز الحامل على العوامل الحفازة من أوكسيد الكروم

التسمم والإعاقة واللاتساخ :

تتناقص فعالية أى عامل حافز بنسبة معينة من جراء الاستعمال . وعندما يكون التناقص ناجماً عن إضافة كمية قليلة من مادة أو مواد شائبة إلى المواد المتفاعلة أو إلى العامل الحافز فإن العملية هذه توصف بالتسمم (Poisoning) . ويحدث التسمم نتيجة لإمتزاز المادة السمية بشدة على سطح العامل الحافز فترتبط جزيئاتها أو ذراتها بروابط قوية بالمراكز الفعالة الموجودة على سطح العامل الحافز . والتسمم عملية غير عكسية (Irreversible) أما إذا كان التأثير الناجم من إمتزاز المادة الشائبة على سطح العامل الحافز عكسياً (Reversible) وقليل الشأن فى تقليل فعالية العامل الحافز فإن الظاهرة توصف بالإعاقة (Retardation) . والإعاقة تنتج أيضاً من الإمتزاز المفضل (Preferential Adsorption) لإحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل على سطح العامل الحافز . أما الاتساخ (Fouling) فإنه يعبر عن تكوين بقايا كاربونية على سطح العامل الحافز ، وذلك نتيجة استعمال العامل الحافز فى تفاعلات تشتتمل على هيدروكاربونات أو مركبات عضوية . وتنتج البقايا الكاربونية من تفكك المواد العضوية فى درجات الحرارة المنخفضة وتكون فحمية القوام . وقد تنتج البقايا الكاربونية من تفاعلات البلمرة فى درجات الحرارة الواطئة وتكون عندئذ صمغية القوام . وتغطى هذه البقايا الفحمية أو الصمغية سطح العامل الحافز وتقلل بذلك مساحته وفعالته . ويمكن إزالة هذه البقايا بالاحتراق .

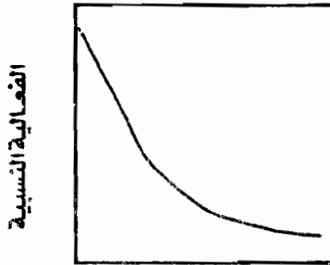
التسمم Poisoning :

عند تحضير الأمونيا باستعمال الحديد كعامل حافز فإن التفاعل يتم بسرعة بالغة بوجود كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين أو بخار الماء فى أثناء التفاعل . وقد وجد أن تأثير كبريتيد الهيدروجين فى تحضير الأمونيا يكون دائماً ملحوظاً والعملية تكون غير عكسية بسبب كبريتيد الحديد المتكون فى ظروف التجربة إضافة إلى عدم وجود أية فعالية حفزية لكبريتيد الحديد الناتج بالنسبة لتحضير الأمونيا . ويمكن إزالة مادة فعالية العامل الحافز فقط بعد حرق كبريتيد الحديد المتكون وإمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن لعرض اختزاله إلى الحديد . أما تأثير بخار الماء فى العامل الحافز فيكون فى العادة عكسياً وبالإمكان إزالة تأثيره عن طريق تجفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز عند التحضير وقبله . وهناك غازات أخرى مثل ثنائي أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين التى تؤثر بنفس الأسلوب على العامل الحافز وتسبب تسمم العامل الحافز بالنسبة لتفاعل تحضير الأمونيا .

ولقد درس ماكستد (Maxted) والباحثين معه تأثير المواد السمية على البلاتين المستخدم كعامل حافز عند درجة المركبات العضوية غير المشبعة وعند تفكك أكسيد الهيدروجين وفي أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت ، وكانت فعالية العامل الحافز دالة خطية لتركيز المادة السمية . والشكل (٢١) يوضح هذا السلوك بالنسبة لتحضير ثلاثي أكسيد الكبريت باستعمال البلاتين المتسمم بالزرنخ . ويكون تأثير المادة السمية المضافة أول الأمر كبيراً ، ويقل تأثير الكميات التالية على الفعل الحفزي ويثنى العامل الحافز محافظاً على معدل منخفض من الفعل الحفزي مهما كانت كمية المادة السمية . ويمكن التعبير عن فعالية المادة السمية بدلالة معامل التسمم (Poisoning Coefficient) المستحصل من الجزء الخطي لمنحنى التسمم (الشكل ٢١) باستخدام العلاقة :

$$k_c = k_0 (1 - \alpha c) \quad (3)$$

حيث k_c ثابت السرعة النوعي للتفاعل بوجود المقدار c من المادة السمية و k_0 ثابت السرعة النوعي للتفاعل عند غياب المادة السمية ، ويلاحظ في الشكل أن فعالية العامل الحافز تقل خطياً مع زيادة تركيز المادة السمية على سطح العامل الحافز سيما عند التركيز الأولى . ويعتمد معامل التسمم α على كسر المادة السمية التي تعاني الإمتزاز على السطح ، وعلى مساحة العامل الحافز المغطاة بالمادة السمية ، كما ويعتمد معامل التسمم على المساحة السطحية الكلية للعامل الحافز نفسه .



مليجرام الزرنخيك

الشكل (٢١) تأثير المادة السمية على 0.35 غرام من البلاتين

وتصنف المواد التي تسمم البلاطين بشدة إلى ثلاثة أنواع :

- ١ - الجزئيات التي تحتوى على عنصر من المجموعة الخامسة (ب) والسادسة (ب) من الجدول الدوري (Vb أو VIb) مثل N ، P ، As ، Sb ، O ، S ، Se ، Te .
- ٢ - مركبات أو أيونات بعض الفلزات .
- ٣ - الجزئيات المشتملة على روابط مضاعفة (روابط مزدوجة أو ثلاثية) .

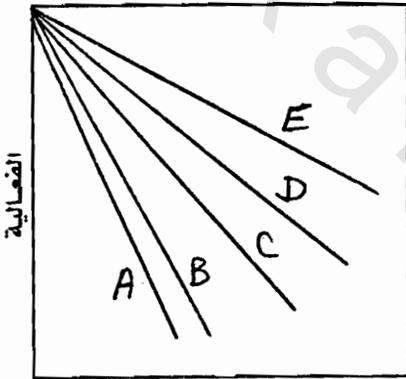
كما أوضح ماكستد (Maxted) أن الأيونات السمية هي تلك التي تشتمل على خمسة إلكترونات على الأقل في أوربتالاتها الخمسة من نوع d . وينطبق نفس الشيء على المركبات الفلززية السمية . أما الأيونات التي تخلو أغلفة d فيها من الألكترونات ، وكذلك تلك التي تحتوى على أربعة إلكترونات في أغلفة d (مثل Cr^{++}) فهي مواد غير سمية (Mon - Toxic) . والغالب أن إلكترونات أغلفة d في البلاطين هي التي تساهم في تكوين الروابط مع الأيونات والمركبات السمية رغم أن طبيعة الروابط المتكونة غير معروفة بدقة كافية . والمركبات التي تحتوى على عنصر من المجموعة Vb أو VIb تصبح سامة عندما تمتلك زوجاً من إلكترونات التكافؤ القادر على تكوين الرابطة مع سطح العامل الحافز في عملية الإمتزاز . وتدل القياسات المغناطيسية لإمتزاز ثنائى ميثيل الكبريتيد (Dimethyl Sulphide) على سطح البلاديوم بأن الإلكترونات تدخل في حزمة d للفلز مع تكوين روابط تناسقية . كما وجد ماكستد بأن البلاطين لا يتسمم بواسطة الكبريتات أو السلفونات أو السليينات أو التليرات أو الفوسفات ، ولكنه يتسمم بالكبريتيد والثايوكبريتات والتترثاينات .

ويمكن التخلص من التأثير السمي للكبريتيدات العضوية ، وذلك بتحويلها إلى سلفونات التي تمتاز بتركيب إلكترونى مشبع . كما أظهر ماكستد امكان تحويل المادة السمية إلى مشتق غير سام . فقد وجد أنه عند هدرجة حامض الكروتونيك فإن العامل الحافز البلاطين يتسمم بوجود كميات قليلة من مركبات الكبريت مثل الستين (Cystein) والثايوفين (Thiophen) والثايونافثول (Thionaphthol) . ويمكن تحويل هذه المواد السمية إلى مشتقات غير سامة ، وذلك بإضافة قليل من عامل مؤكسد مثل البرسلفات والبرتنكستات والبركرومات والبرفوسفات .

ولقد درس ماكستد وايفانز تأثير تركيب المركب الذى يشتمل على العنصر السام على فعل العامل الحافز وذلك باستعمال سلسلة من مركبات الكبريت مثل

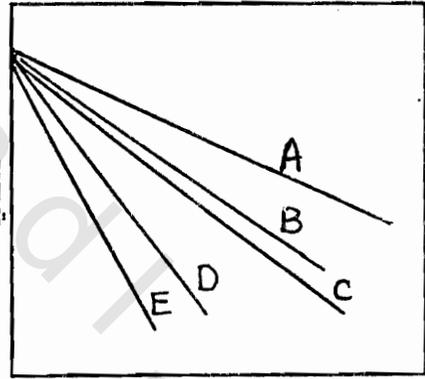
كبريتيد الهيدروجين وثنائي كبريتيد الكربون والثايوفين والسستين وعدد من مركبات كبريتيد الألكيل والثايول والثايول الثنائي وثنائي أثيل ثنائي كبريتيد . وكانت النتيجة هي :

- ١ - أن التأثير السمي تجاه فعل البلاطين كعامل حافز يزداد بازدياد الوزن الجزيئي للمركب كما هو واضح في الشكل (٢٢) ، حيث يلاحظ أن التأثير السمي لكبريتيد الهيدروجين قليل بينما يكون التأثير شديداً مع السستين والثايوفين .
- ٢ - يقل التأثير السمي مع زيادة طول السلسلة في مجموعات الكبريتيدات .
- ٣ - إن وجود ذرة كبريت ثانية في الجزيئية التي تمتلك حجماً معيناً يسبب تقليل سمية المركب إلا إذا كانت ذرتا الكبريت متجاورتين كما في ثنائي إثيل ثنائي كبريتيد . كما يتضح ذلك من الشكل (٢٣) .



المحتوى المسمى - جرام مول $\times 10^{-7}$

الشكل (٢٢) تأثير طول السلسلة والتركيب على سمية مركبات الكبريت تجاه العامل الحافز البلاطين ،
A - ثنائي أثيل ثنائي كبريتيد
B - ثنائي أثيل الكبريتيد .
C - ثايول البيوتيل D - ثايول البروبيل
E - ثنائي ثايول البروبيل



وزن جرامي $\times 10^7$

الشكل (٢٣) تسمم 0.05 غرام من العامل الحافز للبلاطين بواسطة مركبات الكبريت :
A - H_2S - كبريت
B - CS_2 - ثايوفين
C - كبريت
D - ثايوفين
E - سستين

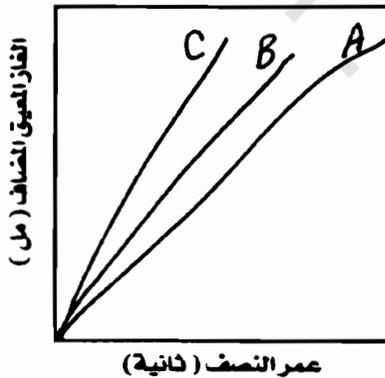
الإعاقة Retardation :

يطلق مصطلح الإعاقة على إنخفاض الفعل الحفزي بتأثير بعض المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل . وتحدث الإعاقة عندما يغطي سطح العامل الحافز بمقدار محسوس

من ناتج التفاعل . كما وتحدث الإعاقة من قبل مادة متفاعلة عندما تشتمل ميكانيكية التفاعل على امتزاز نوعين من الدقائق على السطح فى وقت واحد وبحيث يتم إمتزاز أحد النوعين بشدة حتى تغطى دقائقه معظم سطح العامل الحافز فتمنع بذلك إمتزاز دقائق النوع الثانى .

وتظهر الإعاقة عند تفكك الأمونيا وفق الشكل (٢٤) من قبل الهيدروجين عند استخدام الحديد كعامل حافز فى عملية التفكك . وتحدث الإعاقة بواسطة الهيدروجين والنتروجين معا عند استخدام الأوزميوم كعامل حافز . وتنتج الإعاقة فى تفكك أو أكسيد النتروز بواسطة الأوكسجين الناتج من التفكك وذلك عند استخدام عوامل حفازة مثل البلاتين الأسفنجى أو خيط البلاتين . وعند هدرجة ثنائى كبريتيد الكاربون على سطح كبريتيد النيكل كعامل مساعد فإن التفاعل يعانى إعاقة شديدة بواسطة ثنائى كبريتيد الكاربون نفسه وذلك عند وجود الهيدروجين بنسبة كبيرة فى جهاز التفاعل .

وقد تكون الإعاقة مفيدة فى بعض الأحيان . ففى هدرجة الاسيتوفينون إلى ستايرين (Styrene) باستخدام أو أكسيد المولبدنوم كعامل حافز فإن استمرار تحول الهيدروكاربون إلى أثيل البنزين يخف تماماً عند بقاء بعض الكيتون غير المتحول فى جهاز التفاعل .



الشكل (٢٤) تفكك الأمونيا على الأوزميوم فى درجة ٢٤٠° مئوية
A - الهيدروجين المضاف . B - إضافة نواتج التفكك . C - إضافة النتروجين .

عامل حفز الاتساخ Fouling Catalyst :

تتكون في كثير من الأحيان بقايا هيدروكاربونية على سطح العامل الحافز نتيجة إجراء بعض التفاعلات المشتملة على الهيدروكاربونات أو المواد العضوية عليه . ويحدث الاتساخ (Fouling) بسرعة على سطح السليكا - الألومينا والسليكا - مغنيسيا المستعملتين في تفاعل تحطيم وتكسير البترول .

وقد وجد أن سرعة تكوين فحم الكوك تتناسب عكسياً مع تركيز الكوك وفق المعادلة :

$$dc/dt = k/c \quad (4) \quad \therefore c = \sqrt{2KT} \quad (5)$$

حيث c تركيز الكوك و K ثابت . وتتناسب فعالية العامل الحافز في تفاعل التكسير عكسياً مع مقدار ما يحتويه من الكوك . ويمكن إعادة فعالية العامل الحافز بعد حرق الكوك تماماً . وأجريت دراسة شاملة للبقايا الكاربونية عند إجراء تفاعلات إزالة الهدرجة من هيدروكاربونات مختلفة على سطح أكسيد الكروم Cr_2O_3 . فالسايكلو هكسان خلف بقايا كاربونية تحوى على نسب محسوسة من الهيدروجين والبارافينات والأوليفينات . أما السايكلوبنتان فقد أعطى بقايا كاربونية محضة تقريباً . أما الألكيلات الأروماتية فقد تركت بقايا من أثيل البنزين شبيهة بالقطران . ولقد وجد أن فقدان الفعالية للعاملين الحافزين MoO_2 و Cr_2O_3 المستعملين لتحويل الهبتان إلى طولوين ينجم من تفاعل البلمرة إلى مركبات هيدروكاربونية يتم امتزاجها على مراكز معينة من سطح العامل الحافز . ويمكن تخفيف حدة فقدان الفعالية وذلك بتجفيف أكسيد الكروم بواسطة Al_2O_3 ، فتتباعد عندهذا المراكز الفعالة المجاورة لمواقع إمتزاز المركبات الهيدروكاربونية . وتمت كذلك دراسة تأثير المكونات المختلفة لغاز الفحم على هدرجة الثايوفين على سطح كبريتيد المولبيدوم كعامل حافز . وكان من جملة المكونات الإثيلين الذى يسبب اعاقا عكسية لتفاعل الهدرجة . أما السايكلوبنتاديين فإنه يسبب اتساخاً دائماً للعامل الحافز .

وهناك مواد أخرى غير البقايا الكاربونية التى تسبب اتساخ العامل الحافز . فقد وجد أن دقائق الغبار (بحجم ١ ، ٥ ما يكرون) تسبب تغطية سطح حبيبات أكسيد

الحديد المرقى وذلك عند وجودها في الغاز التفاعل فتسبب عندئذ نقصاناً بالغاً في الفعل الحفزي لأوكسيد الحديد المستخدم لتحويل غاز الماء .

ويمكن في كثير من الأحيان استرجاع سطح العامل الحافز وإزالة الاتساخ منه وذلك بأكسدة البقايا الكربونية . كما ويمكن إزالة الاتساخ من العامل الحافز وذلك بمعاملة بمواد كيميائية مناسبة تستطيع التفاعل مع البقايا الكربونية .

التلبد Sintering :

غالباً ما تقل المساحة السطحية للعامل الحافز نتيجة للاستعمال مما ينتج عنه فقدان غير معكوس في الفعل الحفزي . كما تحدث هذه العملية بسرعة أكبر كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويحدث انكماش المساحة السطحية عادة نتيجة تناقص العيوب البللورية الواقعة على سطح العامل الحافز ، وكذلك من جراء حركة الذرات والأيونات الواقعة على سطح العامل الحافز إلى مواقع أكثر استقراراً وثباتاً ، وظاهرة التلبد شائعة في الرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير .

والتلبد وإن كان يسبب تناقص المساحة السطحية للعامل الحافز فإنه يؤدي في نفس الوقت إلى زيادة ثبات واستقرار العامل الحافز . وتعتبر عملية التلبد ضرورية في دراسات الإمتزاز لغرض الحفاظ على مساحة ثابتة بالنسبة لوحدة الكتلة من العامل الحافز . والرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير أكثر عرضة للتلبد من غيرها من العوامل الحفازة نظراً لضخامة مساحة السطح بالنسبة لوحدة الكتلة قياساً بالعوامل الحفازة الأخرى . ويتوقف مقدار تلبد الرقوق الفلزية بتأثيرات الحرارة على نقاط انصهارها . فالفلزات التي تمتلك نقاط إنصهار عالية أقل عرضة للتلبد من الفلزات التي تكون نقاط إنصهارها منخفضة . ولقد وجد إن رق التنجستن أقل عرضة ، بينما يعانى رق الفضة والرصاص تلبداً ملحوظاً حتى في درجات الحرارة الإعتيادية .

ميكانيكية الفعل الحفزي :

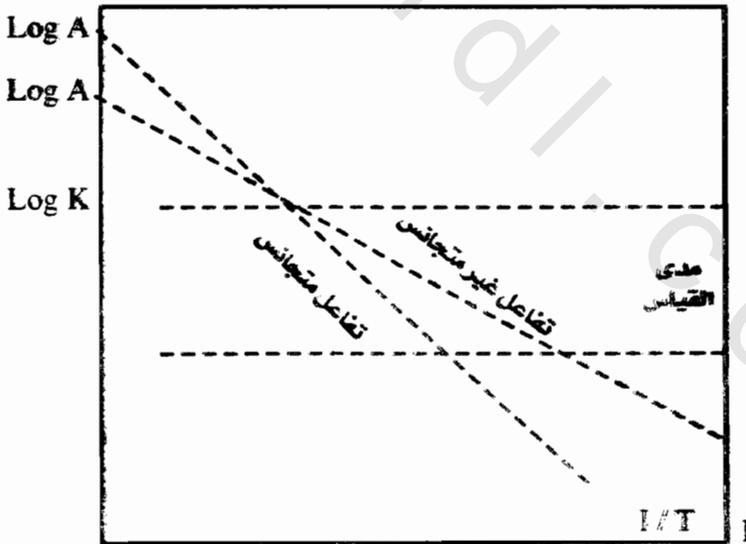
أن الوظيفة الطبيعية للعامل الحافز تتناول تقديم العون والمساعدة من أجل حدوث تفاعل كيميائي خلال عدد من الخطوات البسيطة المتتابعة . والخطوات هذه تعتبر من المتطلبات الأساسية للدراسات المشتملة على العامل الحافز . ويمكن استخلاص فكرة مبسطة عن دور العامل الحافز وعن ميكانيكية الفعل الحفزي من خلال مقارنة طاقات

التشيط لبعض التفاعلات عندما تجرى بصورة متجانسة وعند وجود عامل حافز يختلف عن طور المواد المتفاعلة . والجدول (١) يتضمن المعلومات التي تضمن مثل هذه المقارنة .

الجدول (١) مقارنة طاقات التشيط (E) بالكيلو جول للمول لتفاعلات تتم في طور متجانس وغير متجانس

تفاعل متجانس	تفاعل غير متجانس	العامل الحافز	التفاعل
44	25	Au	$2 \text{ HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
58.5	29	Au	$2 \text{ N}_2 \text{ O} \longrightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$
58.5	32.5	Pt	$2 \text{ N}_2 \text{ O} \longrightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$
أكثر من 80	39	W	$2 \text{ NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$

ويلاحظ من المعلومات المذكورة في الجدول أن طاقة التشيط تكون عموماً أقل في حالة وجود عامل حافز غير متجانس ، أي في التفاعل غير المتجانس (الشكل ٢٥) .



الشكل (٢٥) المقارنة بين التفاعل المتجانس وغير المتجانس (أي المشتمل على عامل حافز صلب) . ويعبر $\log A_2$ ، $\log A_1$ عن ثوابت التفاعل المتجانس وغير المتجانس على التوالي . k هي ثابت السرعة النوعي للتفاعل و T درجة الحرارة المطلقة .

ولقد أوضحنا سابقاً أن سرعة التفاعل المتجانس تتوقف على $P Z e^{-E/RT}$ بإعتبار Z عدد الاصطدامات ، E طاقة التنشيط و $e^{-E/RT}$ كسر الاصطدامات التي تحدث بطاقة تساوى أو تزيد على E . أما المقدار P فإنه يعبر عن مدى الترتيب وفق نسق معين فى الجزيئات المتصادمة . وتكون قيمة P مساوية للواحد الصحيح فى التفاعلات البسيطة . وتمر الجزيئات المتصادمة عند التفاعل بحالة تصبح فيها الطاقة الكامنة أقصاها ، ويكون التركيب عندها وسطاً بين تركيب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل . ويمكن تصور مثل هذا التركيب عند تفكك HI بالصيغة التخطيطة :



والميكانيكية التي يعمل من خلالها العامل الحافز (الصلب) على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على :

- ١ - زيادة عدد الاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة ، ولهذه الزيادة أهميتها سيما فى الضغوط المنخفضة ، (أى زيادة قيمة Z) .
- ٢ - زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئى مناسب ، وتكون هذه الخطوة مهمة عندما تكون قيمة P واطنة بالنسبة للتفاعل المتجانس (أى عند غياب العامل الحافز) .
- ٣ - تقليل طاقة التنشيط (E) ، ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة إمتزاز المعقد المنشط (ACTivated Complex) أكبر مما للمواد المتفاعلة .
- ٤ - تجهيز التفاعل بمسار جديد للتفاعل . إذ يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طريق إمتزازها على سطح العامل الحافز بحيث أن التفاعل العام يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أى منها طاقة تنشيط كبيرة . ويمكن نرضيح أهمية هذه النقطة بدلالة التفاعل غير المتجانس المشتمل على تفكك HI على سطح عامل حافز صلب . أن ذرات الهيدروجين واليود الناتجة من التفكك تعانى إمتزازاً على سطح العامل الحافز ، ثم تتحد ذرات الهيدروجين المتجاورة على السطح لتكون جزيئات هيدروجين تغادر سطح العامل الحافز . وتتحد ذرات اليود المتجاورة على نفس المنوال لتكوين جزيئات يود تتحرر من سطح العامل الحافز . ويجرى تفكك جزيئتين من HI خلال أربع خطوات بدلاً من خطوة واحدة . وبالمثل ، فإن

تفكك N_2O على سطح عامل حفاز يشتمل على تكوين غاز النتروجين وذرات أو كسجين تعاني الإمتزاز على السطح . وتتحد ذرات الأوكسجين المتجاورة على السطح لتكوين جزيئات أو كسجين لا تلبث أن تغادر السطح إلى الحالة الغازية .

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس عموماً على الخطوات التالية :

- (أ) إمتزاز إحدى المواد المتفاعلة (على الأقل) أو جميعها على سطح العامل الحافز . ويصحب الإمتزاز تفكك الجزيئات على السطح .
- (ب) تفكك الجزيئية الممتزة ، أو حدوث تفاعل بين الدقائق الممتزة . وقد يحدث تفاعل بين جزيئية ، أو دقيقة ممتزة مع جزيئية من الحالة الغازية .
- (ج) تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل الحافز .

أن الطرق المستخدمة في تقدير وتشخيص مسار التفاعل غير المتجانس تتناول :

١ - دراسات الإمتزاز .

٢ - حساب أو تقدير حرارة الإمتزاز .

٣ - دراسة كل خطوة من خطوات المسار على انفراد .

٤ - دراسة حركيات التفاعل .

٥ - إيجاد المقدار غير الأسي (A) في معادلة سرعة التفاعل .

٦ - استعمال الدلائل النظرية (Isotopic Indicators) من أجل متابعة مسار التفاعل .

وقد نوقش موضوع الإمتزاز في الفصل الأول من هذا الكتاب ويمكن الاستفادة من دراسات الإمتزاز في الحصول على معلومات تخص توازن الإمتزاز بالنسبة لمادة متفاعلة أو ناتجة من التفاعل كدالة لدرجة الحرارة والضغط . ويمكن كذلك الحصول على معلومات تخص سرعة الإمتزاز والإبتزاز بالإضافة إلى معلومات تتعلق بحرارة الإمتزاز . وتفيد مثل هذه الدراسات في التعرف على طبيعة الدقائق التي يحتمل وجودها على سطح العامل الحافز أثناء التفاعل . كما وتفيد في معرفة ما إذا كان الإمتزاز أو الإبتزاز بمثابة الخطوة المقررة لسرعة التفاعل .

ولقد نوقش في الفصل الثاني من الكتاب موضوع حرارة الإمتزاز وتم التطرق إلى الطرق الحسابية المستخدمة لتقدير حرارة الإمتزاز . وتفيد حرارة الإمتزاز في فهم ميكانيكية التفاعل غير المتجانس . ولغرض تبيان أهمية هذه الحسابات في فهم

الميكانيكية فإن يستعان بتفاعل هدرجة الإثيلين على سطح رق النيكل كعامل حافز حيث تعانى جزيئات الإثيلين والهيدروجين إمتزازاً على السطح . فالسالبية الكهربائية للهيدروجين والكربون تبلغ 2.1 و 2.5 على التوالي . أما السالبية الكهربائية للنيكل والمحسوبة من دالة شغل النيكل البالغة 4.71 ألكترون فولت للذرة الواحدة فإنها تقدر بـ 1.67 . وتبلغ طاقة الرابطة Ni - Ni حوالي 16.4 كيلو / سعر للمول محسوبة من معلومات حرارة التصعيد . وتفيد هذه المعلومات فى التوصل إلى :

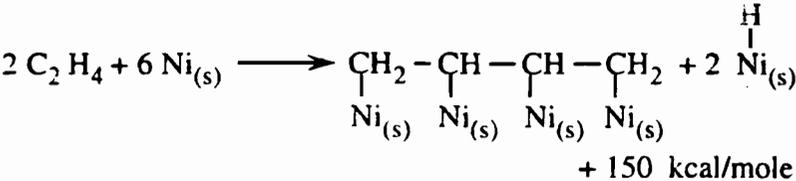
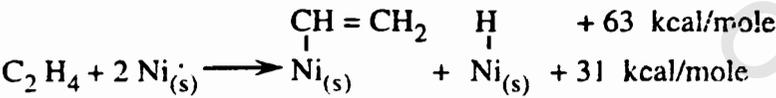
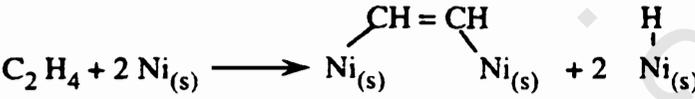
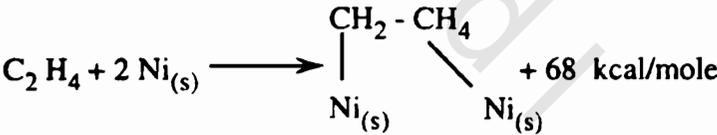
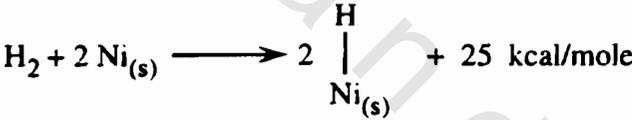
$$E_{(Ni(s) - H)} = 64.6 \text{ kcal/mole} \quad E_{(Ni(s) - H)} = 57.2 \text{ kcal/mole}$$

حيث $Ni(s)$ يشير إلى ذرة سطح النيكل . وتوفّر المعلومات التالية أيضاً :

$$E_{(c - c)} = 66.2 \text{ kcal/mole} \quad E_{(c = c)} = 112.9 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{(c - H)} = 99.5 \text{ kcal/mole} \quad E_{(H - H)} = 104.2 \text{ kcal/mole}$$

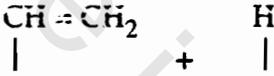
ويمكن استخدام هذه القيم فى حساب حرارة الامتزاز للخطوات التالية :



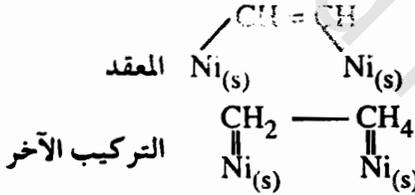
وقد توصل البحث العلمى إلى أن حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل تقدر بـ 31 كيلو سعرات للمول وللإثيلين بـ 58 كيلو سعرات للمول . وعند مقارنة هذه القيم مع القيم المحسوبة آنفاً أمكن التوصل إلى ما يلى :

(١) تدل حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل المستحصلة بالطريقتين الحسابية والعملية على أن امتزاز الهيدروجين يتم على سطح النيكل مصحوباً بالتفكك إلى ذرات .

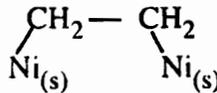
(٢) لا يحدث امتزاز الإثيلين على سطح النيكل وفق النموذج :



(٣) الغالب والاحتمال الكبير يكمن فى امتزاز الإثيلين على النيكل عن طريق اتصال جزئية الإثيلين بنقطتين على السطح . والحسابات النظرية وحدها لا تكفى للاستدلال على حدوث امتزاز منفكك للإثيلين مع تكوين المعقد مصحوباً بذرات هيدروجين تمتاز على السطح . والمعروف أن المعقد أعلاه يصبح أكثر استقراراً بمدى (7) كيلو سعر للمول الواحد من خلال الريزونان (الرينين) مع التركيب الآخر :

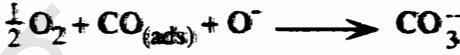


وبهذه العملية ترتفع حرارة الامتزاز إلى 70 كيلو سعر للمول . والقيمة هذه قريبة من القيمة المحسوبة للتركيب :

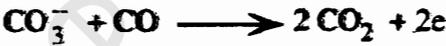


(٤) أن بلمرة المعقد الناتج من الامتزاز إلى نواجج مشبعة ترتبط بسطح النيكل من خلال عدة روابط تعتبر عملية مصحوبة بانبعث حرارة ، شريطة عدم حدوث توتر وإعاقة فى الروابط المتكونة .

ويمكن دراسة كل خطوة من خطوات التفاعل وبيان دورها في مجال تقدير ميكانيكية التفاعل . فإذا وجدت مادتان متفاعلتان مثل A و B فإنه لابد من دراسة سلوك A في تماس مع جزيئات B المرتبطة بالسطح . وإن إضافة الأوكسجين إلى أحادى أوكسيد الكربون (CO) الممتز على Cu_2O تؤدي إلى حدوث تفاعل السطح الذي يسبب تكوين الكربونات وفق المعادلة :



وتعاني الكربونات المتكونة تفككاً عند إضافة CO إليها وفق المعادلة :



وتلعب حركيات التفاعل دوراً مهماً في تقدير ميكانيكيات التفاعلات غير المتجانسة . ويمكن توضيح ذلك في الأمثلة التالية :

(أ) تفاعلات التفكك المشتملة على نوع واحد من الجزيئات :

وجد أن تفكك حامض الفورميك على الزجاج والبلاتين والروثينيوم وسطوح فلزية أخرى هو تفاعل من الرتبة الأولى ، وأن التفاعل لا يشتمل على إعاقه من قبل المادة المتفاعلة أو نواتج التفاعل . وتدل هذه النتيجة على أن سطوح هذه الفلزات تغطي بجزيئات حامض الفورميك بصورة مبعثرة ومتفرقة وأن نواتج التفكك لا تبقى مرتبطة بالسطح ، بل أنها تترك السطح عند تكونها . كما وجد أن تفكك الأمونيا على البلاتين عند 1000° مئوية يعاني إعاقه من قبل الهيدروجين الناتج من التفكك ، وتناسب سرعة تفكك الأمونيا طردياً مع ضغط الأمونيا وعكسياً مع ضغط الهيدروجين الميعق . وتفسر هذه النتيجة ميل الهيدروجين الناتج من التفكك على تغطية الجزء الأعظم من سطح البلاتين ، بينما تغطي النقاط القليلة المبعثرة على سطح البلاتين بجزيئات الأمونيا وبذا تتناسب سرعة التفكك مع تركيز الأمونيا الممتز على السطح .

(ب) التفاعلات الثنائية الجزيئية :

وجد أن تفكك أوكسيد النترريك على البلاتين يتناسب مع مربع ضغط الأوكسيد وعكسياً مع ضغط الأوكسجين الناتج من التفكك . ويستدل من هذه النتيجة على أن سرعة التفاعل تعتمد على تفاعل جزيئين من أوكسيد النترريك معا وأن السطح الصالح للامتزاز يقل نتيجة لامتزاز الأوكسجين عليه .

أما بالنسبة لتفكك الاستالدهايد فإن فعالية البلاطين والروديوم والذهب والتنجستن تكون متشابهة . ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى في الضغوط التي تزيد على 5 ملم زئبق ، بينما يصبح التفاعل من الرتبة الثانية في الضغوط المنخفضة . ويعتقد أن اختزال رتبة التفاعل ناجم عن حدوث التفاعل بين ذرة ممتزة ، أو بين ذرة جزئية ممتزة ، وجزئية حرة من الحالة الغازية . وعندما يتشبع السطح بالدقائق الممتزة عند تزايد الضغط فإن عدد الاصطدامات يتناسب عندئذ مع الضغط .

(ج) حساب العامل غير الأسي في معادلة السرعة :

يبلغ عدد الجزيئات، الغازية التي تصطدم بالسنتيمتر المربع الواحد من أى سطح $\frac{1}{2}(2\pi RTM)^{1/2} NP$ ، حيث N عدد الفوجادرو و P ضغط الغاز (بالداين على السنتيمتر المربع) و R ثابت الغاز و T درجة الحرارة المطلقة ، M الوزن الجزيئى . وتوقف سرعة التفاعل على السطح على المقدار المعبر عن عدد الاصطدامات مع وحدة السطح والمقدار الأسي $e^{-E/RT}$ في معادلة سرعة التفاعل . وقد وجد أن سرعة التفاعل بالنسبة لتفكك الاستالدهيد تكون عملياً أكبر بـ 10^4 مرة من السرعة المحسوبة من عدد الاصطدامات والمقدار الأسي في معادلة السرعة :

$$\text{السرعة} = \frac{N}{\sqrt{(2\pi RTM)}} e^{-E/RT} \quad (6)$$

وتفسر هذه النتيجة على أن الاصطدامات التي تحدث عند التفكك غير مرنة وتتخللها فترات تقدر كل منها بـ 10^4 بقدر الاهتزاز الجزيئى .

كما وجد أن سرعة تفكك أكسيد النترريك على سلك الذهب تخضع للعلاقة (6) أعلاه ، وعلى هذا فإن كل جزئية من أكسيد النترريك التي تصطدم بالسلك تكتسب منه طاقة تزيد على المقدار E اللازم لتفكك ، فتكون قادرة عندئذ على التفكك لتكوين النتروجين مع ذرة أو كسجين التي تعانى امتزازاً على سطح السلك .

حركيات تفاعل السطح : Kinetics of Surface Reaction

(أ) تفاعل آحادى الجزيئية : Unimolecular Reaction

تتوقف سرعة تفاعل آحادى الجزيئية كتفاعل المادة A عند ثبوت درجة الحرارة على كسر سطح العامل الحافز الذى يتغذى بالمادة المتفاعلة A . فإذا رمز لهذا الكسر بـ

θ فإن هذا المقدار يرتبط بضغط A في الحالة الغازية ، أى P ، وعليه واعتماداً على ايزوثيرم لنجمائير يكون :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (7)$$

فيكون التفاعل وفق هذه المعادلة من الرتبة الأولى في الضغوط المنخفضة ومن الرتبة صفر (Zero-Order) عند الضغوط التي تصل فيها قيمة θ إلى القيمة القصوى . وتكون مرتبة التفاعل كسرية (Fractional Order) بين هذين الحدين من ضغط المادة المتفاعلة . ولما كان b_A يعبر عن ثابت الإتزان ، ينتج أن :

$$b_A = \exp(-\Delta G_{a,A}/RT) \quad (8)$$

$$= \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad (9)$$

والدوال الثيرموديناميكية في المعادلتين تعود للمادة المتفاعلة A . وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى تصبح سرعة التفاعل :

$$-\frac{dP_A}{dt} = kb_A P_A \quad (10)$$

ويكون ثابت السرعة النوعى للتفاعل k_1 (حيث $k_1 = kb_A$) كما فى :

$$k_1 = A_y \exp(-E_y/RT) = kb_A = A_z \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-E_z/RT) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad (11)$$

حيث A_y و A_z عاملا التردد (Frequency Factors)

و E_y و E_z تعبران عن طاقة التنشيط الظاهرية والحقيقية على التوالي ، ولهذا فإن :

$$E_y = A_z + \Delta H_{a,A} \quad (12)$$

ومنها يلاحظ أن طاقة التنشيط الظاهرية E_y (Apparent Activation Energy) تختلف عن طاقة التنشيط الحقيقية E_z (True Activation Energy) بمقدار يساوى حرارة الامتزاز $\Delta H_{a,A}$. فإذا اختيرت ظروف التفاعل بحيث يكون $\theta_A = 1$ وأن الابتزاز معدوم فى عملية الامتزاز فيكون $E_z = A_y$. وتتعدد الحالة كثيراً عندما تعتمد حرارة الامتزاز على قيم θ_A .

وقد يكون ناتج الامتزاز مادة شديدة الامتزاز على سطح العامل الحافز كالمادة X فإن كسر السطح الذي يغطى بالناتج X (ويعبر عنه بـ θ_x) سيزداد أثناء التفاعل . ويكون جزء السطح غير المغطى بالناتج X هو $(1 - \theta_x)$ ويكون هذا الجزء جاهزاً لامتزاز المادة A ، وعليه يكون :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + bP_A + b_x P_x} \quad (13)$$

وعندما يكون $b_x > b_A$ ، أو عندما يكون $P_x > P_A$ يصبح بالإمكان إهمال $b_A P_A$ من مقام المعادلة (13) قياساً بالمقدار $(1 + b_x P_x)$.

(ب) تفاعل ثنائي الجزيئية : Bimolecular Reaction

ويشتمل التفاعل في هذه الحالة على جزيئتين تعانيان امتزازاً بجوار بعضهما البعض على سطح العامل الحافز . ويحدث تفاعل بين الجزيئتين الممتزتين مكونتين ناتج التفاعل الذي يترك السطح . ويعبر عن كسر السطح المغطى بجزيئات A بـ θ_A حيث :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (14)$$

وتتناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب θ_A و θ_B كما في :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A \theta_B = \frac{kb_A P_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (15)$$

وعندما يبقى P_A أو P_B ثابتاً بحيث يتغير ضغط أحد الغازين فإن سرعة التفاعل تصل حددها الأقصى عندما يصبح $b_B P_B = b_A P_A$.

وإذا كانت المادتان المتفاعلتان A و B ضعيفتي الامتزاز فإنه يصبح بالإمكان إهمال المقام في المعادلة (15) ليستحصل عندئذ على :

$$- \frac{dP_A}{dt} = kb_A b_B P_A P_B = k' P_A P_B \quad (16)$$

حيث $k' = kb_A P_B$ ، ويلاحظ أن سرعة التفاعل تتناسب مع ضغطي الغازين المتفاعلين . وعندما تكون المادة A فقط ضعيفة الامتزاز تصبح سرعة التفاعل كما في :

$$- \frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (17)$$

وعندها تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع ضغط الغاز وقد تسبب المادة B اعاقاة لمسيرة التفاعل عند ازدياد ضغطها قياساً بضغط المادة A . وعندما تكون المادة B قوية الامتزاز يمكن كتابة :

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k_b P_A}{b_B P_B} \quad (18)$$

والدور المعيق لجزيئات المادة B واضح في المعادلة (18) لأن هذه الجزيئات ستغطي غالبية سطح العامل الحافز وأن المواقع المبعثرة الباقية فقط ستكون جاهزة لاستقبال جزيئات A التي تعاني امتزازاً ضعيفاً عليها .

(ج) العوامل الحركية وتركيب العامل الحافز :

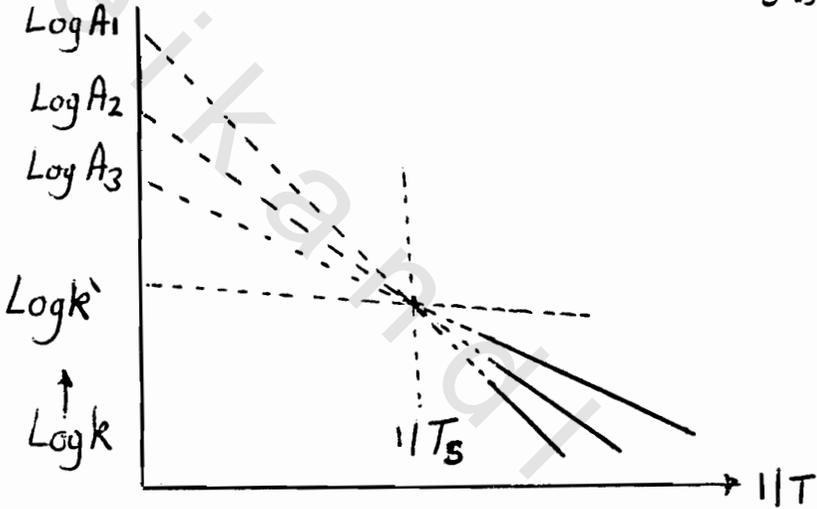
درست تفاعلات كيميائية مختلفة على العديد من العوامل الحفازة لغرض معرفة تأثير التركيب الألكترونى والتركيب الهندسى للعوامل الحفازة فى الفعل الحفزى وفى مسيرة التفاعلات . وقد درست تغييرات الفعل الحفزى فى سلسلة من الفلزات المستخدمة كعوامل حفازة فى تفاعل كيميائى معين . واستخدمت كذلك سلسلة من السبائك فى دراسة مماثلة . كما وكان بالإمكان دراسة تفاعل كيميائى على فلز معين عند ظروف تركيبية مختلفة . والنتائج المستخلصة من هذه الدراسات تدل على أن تغييرات الفعل الحفزى تنجم عن تغييرات طاقة التنشيط E أو من تغييرات العوامل السابق للمقدار الأسمى ، أى المقدار A فى معادلة السرعة . أو من تغييرات E و A معا . وتقاس الفاعلية بدلالة ثابت السرعة النوعى للتفاعل (k) أو بكفاءة أقل بدلالة سرعة التفاعل عند ضغط جزئى ثابت . ويزداد مقدار عدم الدقة عند استخدام السرعة بدلاً من ثابت السرعة النوعى بسبب التغير الذى يحصل أحياناً فى مرتبة التفاعل عند تغير درجة الحرارة .

أن العلاقة التى تربط E بـ A بالنسبة لتفاعل معين على سلسلة مترابطة من العوامل الحفازة هي :

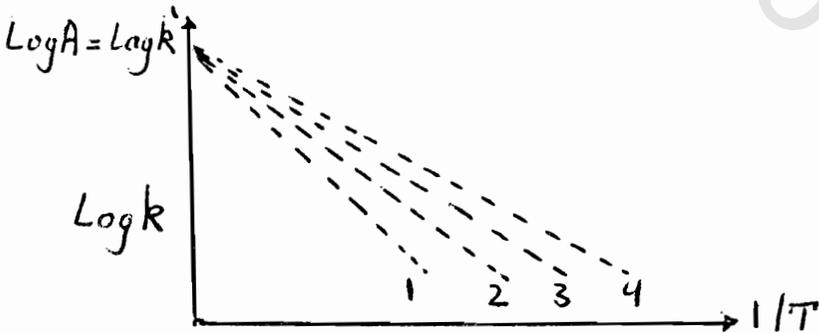
$$\log A = mE + c \quad (19)$$

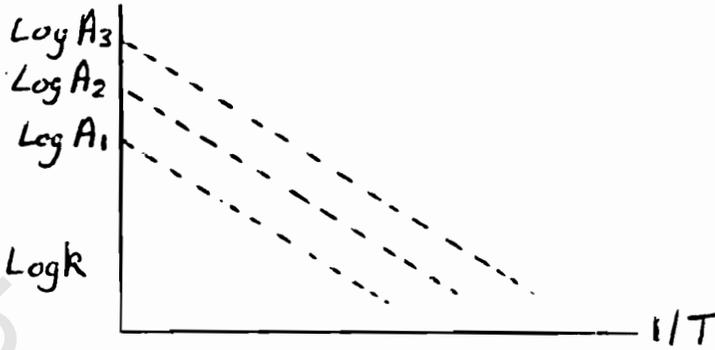
وتدعى هذه العلاقة بتأثير التعويض (Compensation Effect) أو بقاعدة ثيتا (Theta Rule) . والاسم الأول أكثر دلالة لأن الزيادة فى قيمة E عند ثبوت $\log A$ تدل على سرعة أقل للتفاعل ، بينما الزيادة فى قيمة $\log A$ عند ثبوت قيمة E تشير إلى سرعة أعلى . أما الزيادة أو النقصان الذى يحصل فى E و $\log A$ فى آن واحد ينتج

عنهما التعويض . وعندما يحدث مثل هذا التعويض فإنه يصبح بالإمكان إحداث تغيرات محسوسة في E و $\log A$ في سلسلة من العوامل الحفازة دون حدوث تغير محسوس في الفعل الحفزي . وتحدث تغيرات محسوسة في الفعالية عند انعدام تأثير التعويض ، أى عندما تتغير قيم E وحدها أو قيم $\log A$ وحدها والمقدار c في المعادلة (12) ثابت . وعند وجود تأثير التعويض المعبر عنه بالمعادلة (19) فإنه لا بد من وجود درجة حرارة متميزة مثل T_s التي تتساوى عندها كافة سرع التفاعل كما في الشكل (25) . ولا بد من الأخذ بنظر الاعتبار ثلاث حالات أخرى معبر عنها في الشكل (26) التي لا تشتمل على تأثير التعويض . والجدول (2) يلخص حالات التعويض وغير التعويض .



الشكل (٢٥) تأثير التعويض في حركية تفاعل غير متجانس برسم لوغاريتم ثابت السرعة ($\log k$) مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة ($1/T$) . تمثل T_s الدرجة الحرارية التي تتساوى عندها السرعة .





الشكل (٣) يمثل عدم وجود تأثير تعويض حيث يلاحظ تصغير قيم $\log A$ وحيث قيمة E .

الجدول (٢)

العلاقة بين E و $\log A$ حيث E طاقة تنشيط التفاعل و A عامل التردد

$T_s \left(\frac{1}{T_s} \right)$	المقدار الثابت في معادلة التعويض	المقدار المتغير في معادلة التعويض	الحالة
$0 < T_s < \infty$	-	$\log A, E$ معاً	تعويض اعتيادي
0	$\log A$	فقط E	لا يوجد تعويض
خيالي	-	$\log A, E$ معاً	مضاد التعويض
صفر أو خيالي	E	فقط $\log A$	لا يوجد تعويض

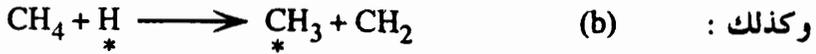
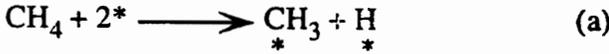
تفاعلات تشتمل على الامتزاز والضعل الحضري :

أولاً - تفاعلات تبادل الهيدروكربونات المشبعة مع الديوتيريوم :

الهيدروكربونات المشبعة (Saturated Hydrocarbons) تشتمل على الكترولونات في روابط من نوع سيجما (σ) ، ولذا فإن امتزاز هذه الهيدروكربونات على سطوح المواد الصلبة لابد أن يكون مصحوباً بالتفكك . والهيدروكربونات التي تضم أكثر من ذرة كاربون فإنها تعالی امتزازاً على السطوح مصحوباً بانكسار أما الروابط بين الكربون والهيدروجين أو بين ذرتي كربون متجاورتين ، وقد تحدث الحالتان معاً .

عرفت ميكانيكان لامتزاز الهيدروكربونات يمكن توضيحها بالاستعانة بامتزاز

الميثان :



والميكانيكية (b) تتطلب ذرات هيدروجين ممتزة على السطح . وتولد مثل هذه الذرات الممتزة من الامتزاز وفق الميكانيكية (a) التي تشتمل على امتزاز الميثان على سطح نظيف خال من الدقائق الممتزة . وقد تنتج ذرات الهيدروجين الممتزة اللازمة للميكانيكية (b) من امتزاز الهيدروجين الجزئى فى حالة توفره فى الحالة الغازية . وعندما يشتمل الهيدروكربون المشبع على نوعين أو أكثر من رابطة الكربون إلى الهيدروجين فإن السؤال الذى يتبادر إلى الذهن شر : أى من هذه الروابط سيتعرض إلى الانكسار فى عملية الامتزاز . والواقع أن الإجابة على هذا السؤال ليست سهلة . فالرابطة بين الكربون الثانوى إلى الهيدروجين أكثر استعداداً للإنكسار عند امتزاز البروبان على السطوح من الكربون الأولى ، كما وأن الامتزاز المصحوب بتفكك الرابطة الأولية ممكن أيضاً ، وفيما يلي بعض الأمثلة على امتزاز الإيثان والبروبان وتراكيب الحالة الممتزة .

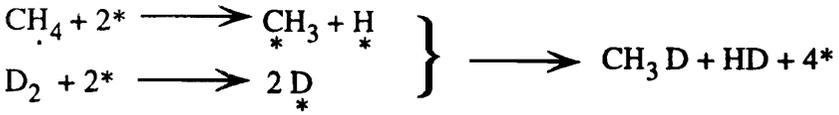
الاسم	تركيب الحالة الممتزة	الهيدروكربون
الامتزاز الأحادى للإيثان	$\text{CH}_3 - \underset{*}{\text{CH}_2}$	$\text{C}_2 \text{H}_6$
الامتزاز الثنائى للإيثان (1,1)	$\text{CH}_3 - \underset{**}{\text{C}} \text{H}$	$\text{C}_2 \text{H}_6$
الامتزاز الأحادى للبروبان (2)	$\text{CH}_3 - \underset{*}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{C}_3 \text{H}_8$

وهناك بعض الشك فيما إذا كان شق الهيدروكربون المتكون عند امتزاز الإيثان أول الأمر هو شق الإيثيل ، وإن بإمكان مثل هذا الشق فقدان هيدروجين آخر لتكوين الإيثان على موقعين (1,2) ، أى لتكوين اثيلين ممتز ، على السطوح الفلزية حتى فى درجات الحرارة التى تقل عن تلك التى يقترب فيها الثبات الثيرموديناميكى للثيلين إلى ثبات الإيثان وعلى أى حال ، فإن الامتزاز المصحوب بالتفكك على بعض الفلزات كالتنجستن والنيكل سيستمر حتى يتكون الميثان فى نهاية الأمر كما فى :

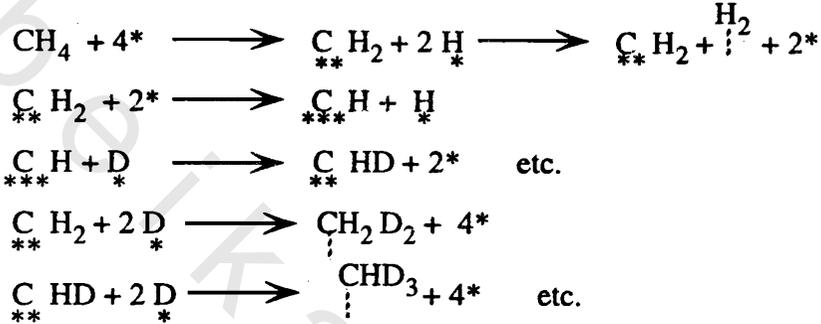


تمت دراسة امتزاز وتفكك الميثان والإيثان على سلسلة من الرقوق الفلزية وكان الإيثان دوماً أكثر قدرة واستعداد على الامتزاز من الميثان . وكان الامتزاز على رقوق الفلزات Ti ، Ta ، Cr ، Mo ، W ، Rh ، Pd قليلاً ، وإن تزايد الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة كان قليلاً أيضاً . والتنجستن أبدى قدرة أكبر على الامتزاز ، ولكن مقدار الامتزاز كان أقل بكثير من المقدار اللازم لتغطية كل السطح ، وتدل هذه النتيجة على التناقص السريع لحرارة الامتزاز ، وعلى التزايد الكبير لطاقة التنشيط ، مع زيادة تغطية السطح بالمادة الممتزة . والتنجستن يمتاز الميثان بسرعة في درجة الصفر المئوي ، ولكن تفكك الغاز على سطح الفلز لا يتم إلا في درجات الحرارة التي تزيد على 60 مئوية . أما الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق الحديد والنيكل فإنه يصبح ملحوظاً فقط في درجات الحرارة التي تزيد على 170 و 140 مئوية على التوالي . ويتم امتزاز الإيثان على التنجستن والنيكل في درجة الصفر المئوي مع حدوث بعض التفكك ، أما على سطح الحديد فإن امتزاز الإيثان يصبح محسوساً في درجات الحرارة التي تزيد على 77 مئوية ، ومع ذلك فإن مقدار التفكك يكون ضئيلاً . إن فعالية الامتزاز العالية للإيثان تعزى بصورة جزئية إلى طاقة تفكك رابطة الكربون مع الهيدروجين التي تقل نحوالي (5) كيلو سعرات للمول الواحد عما في الميثان . والفعالية العالية لفلز التنجستن في امتزاز الهيدروكربونات موازية عموماً مع فعالية العنصر لامتزاز الغازات الأخرى . أما التناقص السريع لحرارة الامتزاز على التنجستن فإنه ينجم عن وجود إعاقة تركيبية في عملية الامتزاز على المواقع المجاورة لتلك التي تغطي بالغاز أول الأمر . أما الخطوة المقررة لسرعة تفكك الهيدروكربون على سطح الفلز فإنها لا بد أن تشمل على تفكك شق الهيدروكربون المتكون على السطح أول الأمر . وقد وجد أن طاقة تنشيط الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق التنجستن والنيكل تبلغ 16 ، 19.5 كيلو سعر للمول على التوالي في حين كانت قيمة عامل التردد (Frequency Factor) للفلزين في حدود 5×10^{21} جزيئة على السنتمتر المربع في الثانية . وكانت طاقة تنشيط امتزاز الإيثان على مسحوق الحديد 20 كيلو / سعر للمول وعلى مسحوق الحديد المرقى K_2O في حدود 25 كيلو سعر للمول . وأدت زيادة كمية K_2O في مسحوق الحديد إلى زيادة قدرة الفلز على أداء تفاعل إزالة الهيدروجين من الهيدروكربون وزيادة معدل عدد ذرات الهيدروجين الباقية على السطح مع الهيدروكربون الممتز .

ولقد درست تفاعلات تبادل الهيدروكربونات الممتزة على الرقوق الفلزية مع الديوتيريوم الجزئي المضاف من الحالة الغازية ، واقترحت الميكانيكية التالية لتكوين الناتج الأولى للتبادل CH_3D :



أما النواتج الأخرى لتفاعل التبادل فإنها تتكون من خلال عمليات تبادل مضاعفة تشتمل في الغالب على شق الميثيلين (Methylene Radical) التى تضم ذرات هيدروجين لها قدرة كبيرة على التبادل مع الديوتيريوم كما فى :



وتسبب زيادة نسبة ضغط الديوتيريوم إلى ضغط الميثان زيادة فى كمية CD_4 الناتج قياساً بكميات $\text{CH}_2 \text{D}_2$ و CHD_3 وذلك بسبب زيادة فرصة تكوين ذرات هيدروجين متمزة على السطح. وتدل نتائج حركيات تفاعل التبادل على أن عملية التبادل تجرى على فلز التنجستن بطاقة تنشيط وعامل تردد منخفض قياساً بالفلزات الأخرى . ويحدث تفاعل التبادل للإيثان بدرجة حرارة تقل بحوالى 40° عن الميثان . ويبين الجدول التالى قيم طاقة التنشيط وعامل التردد بالنسبة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الرقوق الفلزية .

log (rate) at 150°C	log A	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	المدى الحرارى (°C)	الفلز
19.5	23.7	8.2	- 80 - (- 29)	W
17.9	21.5	7.0	- 50 - 0	Mo
17.8	21.9	7.8	- 44 - 0	Ta
15.6	23.5	15.4	158 - 192	Zr
16.2	23.4	23.4	149- 512	Cr
16.1	26.8	20.7	102 - 260	V
14.5	23.8	18.0	162 - 195	Ni
15.9	22.3	12.5	134 - 192	Pt
14.8	25.8	21.4	145 - 207	Pd
18.0	24.0	11.7	0 - 70	Rh

حيث A عامل التردد ويعبر عنه بعدد الجزئيات في السنتمتر المربع في الثانية ويلاحظ من معلومات هذا الجدول أن طاقات التنشيط لتفاعل التبادل منخفض على رقوق فلزات W ، Mo و Ta لأن طاقات تنشيط الامتزاز على هذه الفلزات هي الأخرى منخفض ، والفلزات الثلاثة هذه تمتاز بتركيب مكعب مركزي الجسم . ويبين الجدول التالي النواتج المختلفة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الفلزات .

النسبة المئوية لمكونات ناتج التبادل						
C ₄ D ₆	C ₂ HD ₅	C ₂ H ₂ D ₄	C ₂ H ₃ D ₃	C ₂ H ₄ D ₂	C ₂ H ₅ D	الفلز
0.6	0.9	2.0	5.2	12.2	79.1	W
0.0	0.0	0.7	3.0	14.1	82.2	Mo
0.0	0.0	0.6	13.1	15.0	81.3	Ta
14.1	7.0	4.3	5.1	17.1	52.4	Zr
15.0	7.2	6.0	6.6	18.0	47.2	Cr
16.2	7.5	5.1	5.7	19.2	46.3	V
30.3	10.1	5.1	4.0	10.1	40.4	Ni
25.5	15.3	10.2	12.2	17.3	19.4	Pt
51.5	18.8	10.9	7.9	5.9	5.0	Pd
63.8	17.1	7.1	4.3	2.9	4.8	Rh
63.2	21.0	10.5	5.3	-	-	Co

يتبادل البروبان مع الديوتيريوم بقدرة وكفاءة أعلى من الميثان والإيثان على السطوح المختلفة . وقد وجد أن طاقة تنشيط تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على العامل الحافز النيكل في حدود (19) كيلو سعر للمول ، كما وكانت سرعة التفاعل كما في العلاقة :

$$\text{Rate} = k [C_3 H_8]^{0.62} [D_2]^{-0.76}$$

أي أن زيادة ضغط الديوتيريوم يسبب نقصاناً في سرعة تفاعل التبادل . ويبين الجدول التالي النتائج المستحصلة لحر كيات تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على رقوق أربعة فلزات :

log (rate) at 20°C	log·A	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	المدى الحراري (°C)	الفلز
14.1	21.7	9.0	- 82 - (- 24)	W
13.5	25.0	13.3	- 25 - (- 16)	Rh
12.7	21.7	1.4	- 47 - 0	Ni
5.6	26.0	23.7	146 - 185	Pd

وقد عبر عن كل من A والسريعة بدلالة عدد الجزيئات في السنتمتر المربع في الثانية الواحدة . كما وإن ميكانيكية تفاعل التبادل مشابهة لما في الإيثان مع وجود فارق واحد هو وجود حالتين مختلفتين لشق البروبيل الممتاز . ويبين الجدول التالي النواتج المختلفة لتفاعل التبادل مع البروبان على رقي فلزي Pd ، Rh .

تركيب مكونات التبادل								الفلز	درجة الحرارة
d ₈	d ₇	d ₆	d ₅	d ₄	d ₃	d ₂	d ₁		
27.6	23.1	13.3	5.0	7.5	10.0	7.5	6.0	Rh	- 24°C
805	12.5	3.5	1.0	1.0	0.4	0.6	1.0	Pd	146
81	12	4	1.0	<0.7	1.5	1.0	-	Pd	185

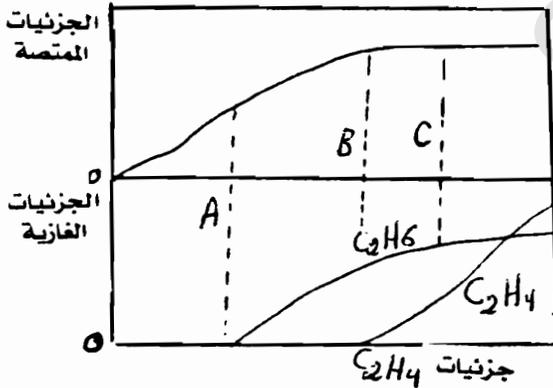
ويتبادل البيوتان مع الديوتيريوم على شريط البلاتين المبلتن بطاقة تنشيط تقل مع ارتفاع درجة الحرارة من 26 إلى 95 مئوية .

والسايكلوبنتان (Cyclopentane) يعاني امتزازا على السطوح الفلزية على هيئة شق السايكلوبنتيل (Cyclopentyl Radical) ، ويحدث التبادل مع الديوتيريوم عندئذ بميكانيكية مشابهة لما في الإيثان ، وأن نقطة اتصال الشق بالسطح تساعد على حركة الحلقة . ويمكن مبادلة خمس من ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل بذرات الديوتيريوم وفق الخطوات الآتية : -

ويحتاج تبادل بقية ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل إلى طاقة تنشيط أعلى بحوالي 8 كيلو سعرات للمول . ويجرى تفاعل التبادل بالنسبة للسايكلوهيكسان بأسلوب مشابه لتبادل السايكلوبنتان . وقد وجد أن رتبة التفاعل بالنسبة للسايكلوهيكسان على فلزي Mo و Pd تكون (1.0) و (0.9) على التوالي ، أما بالنسبة للديوتيريوم فتكون الرتبة (0.6 -) و (1.0 -) على التوالي . وقد أظهر التنجست والمولبدنيوم فعالية أكبر في امتزاز السايكلوهيكسان وفي تفاعل التبادل مع الديوتيريوم .

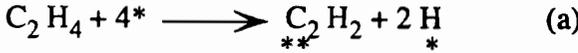
ثانياً ، هدرجة الأوليفينات ، Hydrogenation of Olefins

هناك دراسات كثيرة تخص امتزاز الاثيلين على الرقوق الفلزية وعلى المساحيق والمواد الصلبة المختلفة . فالإثيلين يعاني امتزازاً سريعاً على رق النيكل ويختفي الغاز المضاف من الحالة الغازية تاركاً ضغطاً صغيراً في حدود 10^{-3} تور ، وهذا واضح في الشكل (27) لغاية بلوغ الحد A . إن كمية الامتزاز المناظرة لهذا الحد تقدر بحوالي 25% من الطبقة الجزيئية الكاملة . والإضافات التالية للإثيلين المضاف تعرضت إلى الاختفاء التام ولكن العملية كانت مصحوبة بانبعثات غاز الإيثان . والمرحلة التي استمر فيها انبعثات الإيثان عقب امتزاز الاثيلين محصورة في المدى من A إلى B في الشكل (27) . وامتزاز الاثيلين عقب تجاوز الحد B ولغاية بلوغ الحد C كان يتم بسرعة بحيث أن امتزاز جزيئة الاثيلين كان مصحوباً بامتزاز جزيئة إيثان . وأصبح امتزاز الاثيلين على رق النيكل بطيئاً جداً عقب تجاوز الحد C .

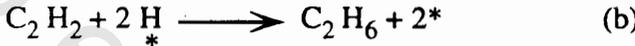


الشكل (٢٧) الإمتزاز الكيميائي على رقوق النيكل

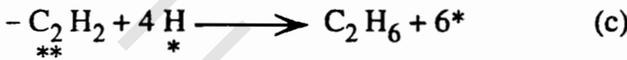
وافترض أن امتزاز الاثيلين يتم على سطح الفلزات مصحوباً بالتفكك وفق الميكانيكية :



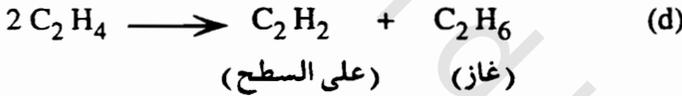
ويعتبر معقد السطح C_2H_2 المتكون بقية استيلينية ، وهذا التفاعل كان يجرى فى المراحل الأولى من الامتزاز لغاية بلوغ الحد A . والتفاعل الذى كان يتم عقب تجاوز الحد A يشتمل أما على تفاعل الاثيلين من الحالة الغازية مع الهيدروجين الممتز على السطح كما فى :-



أو تفاعل معقد السطح مع الهيدروجين الممتز لتكوين الإيثان وفق المعادلة :

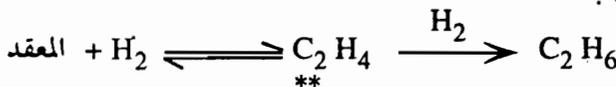


وبذا تتحرر مواقع امتزاز تستعمل فى امتزاز كميات أخرى من الاثيلين . وقد وجد أن التفاعلات (b) يجرى بسرعة كبيرة والتفاعل (c) ببطء شديد على رقوق النيكل . والتفاعلات من نوع (c) كان ملحوظاً عند استبدال النيكل بالبلاديوم . والعملية التى حدثت عند بلوغ النقطة B تشتمل على :-



وتدعى الخطوة (d) بتفاعل الهدرجة الذاتية (Self Hydrogenation Reaction) . ولا تحدث مثل هذه الخطوة عند امتزاز الاثيلين على رق النيكل فى درجة (-78) مئوية . كما وأن مثل هذه الخطوة تكون صغيرة على البلاديوم فى مثل هذه الدرجة الحرارية حيث يبقى معظم الاثيلين الممتز على ارتباط بالسطح بدون تفكك ، ولكن مع انكسار الرابطة باى (π) وتكوين رابطتين للكربون مع ذرتى فلز كما هو ظاهر فى الشكل (28) .

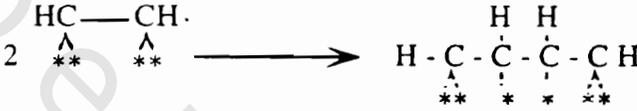
ويمكن للسطح المغطى بالبقايا الاستيلينية (المعقدات) الناتجة من امتزاز وتفكك الاثيلين على السطوح الفلزية أن تتفاعل مع الهيدروجين المضاف لتكوين الايثان وفق المعادلة :-



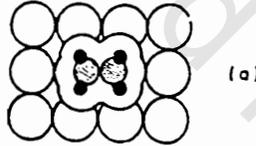
وقد لوحظ مثل هذا التفاعل على رقوق البلاديوم في درجة الصفر المئوي ، كما ولوحظ ببطء أشد على النيكل في درجة الحرارة الاعتيادية . وتبدى البقايا الاستيلينية استعداداً للتبلمر وتكوين هيدروكاربونات مبلمرة كما في :-



أو بموجب المعادلة :-



وتدل المعلومات المتوفرة بأن امتزاز الاثيلين على سطوح المواد الصلبة يتم بإحدى أو كلتا الصيغتين التاليتين :



الشكل (٢٨) امتزاز الاثيلين على المستوى البللورى للنيكل
(a) شكل عند النظر إلى السطح من الأعلى .
(b) شكل جانبي لذرات النيكل وهي تمتز الاثيلين .

ويتم امتزاز الأوليفينات الأخرى على نفس المنوال . فالأوليفين $R_a HC = CHR_b$ يعانى امتزازاً على السطوح بالشكل التالى :



ويمكن لمعقدات السطح الناجمة عن امتزاز الأوليفينات المساهمة فى تفاعل التبادل مع الديوتيريوم لتكوين نواتج تحتوى على نسب مختلفة من البديوتيريوم ، فإذا أضيف الديوتيريوم D_2 إلى السطح المغطى بالأوليفين المتز فإنه يعانى امتزازاً على



ويساهم الديوتيريوم المتز فى احداث نوعين من العمليات :

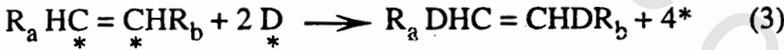
(أ) إضافة ذرة ديوتيريوم واحدة إلى الأوليفين المتز وتكوين شق الالكيل المتز الذى يمثل حالة الهدرجة الذاتية .

(ب) إضافة ذرتى ديوتيريوم إلى الأوليفين المتز وتكوين بارافينات تشتمل على ذرات ديوتيريوم التى سرعان ما تنطلق إلى الحالة الغازية . وتدعى هذه الإضافة بميكانيكية الإضافة المباشرة Direct Addition Mechanism .

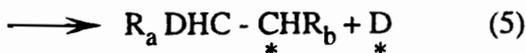
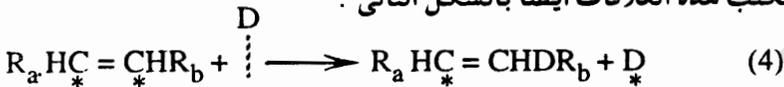
وتعتبر المعادلات التالية عن نوعى الإضافة المذكورتين فى (أ) و (ب) :



وكذلك :

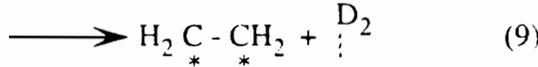
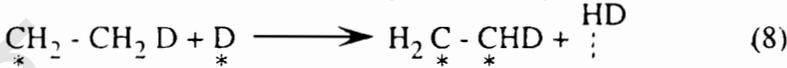
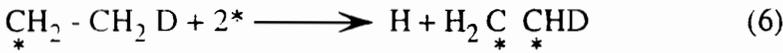


وتكتب هذه العلاقات أيضاً بالشكل التالى :

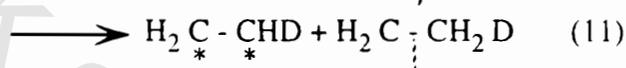


ولابد من دراسة هذه الخطوات بالنسبة لتفاعلات تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم ، والاحتمالات المتوقعة كثيرة منها :

(١) الاحتمال الأول : ويشتمل على امكان حدوث معكوس الخطوات (١) ، (٢) ، (٤) ، (٥) كما في :

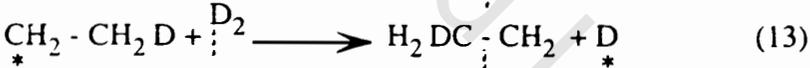
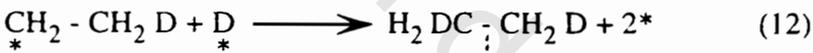


(٢) الاحتمال الثاني : ويشتمل على تحول الجذور الممتازة نفسها إلى إيثان ديوتيري (Deuterated Ethane) ممتز على السطح وفق العلاقة :



وهذا الاحتمال صغير في حالة تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم .

(٣) الاحتمال الثالث : قد يحدث تفاعل بين شق الاثيل الممتز مع ذرة أو جزيئة ديوتيريوم ممترزة لتكوين الإيثان .

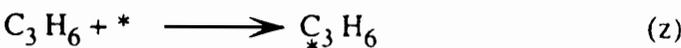
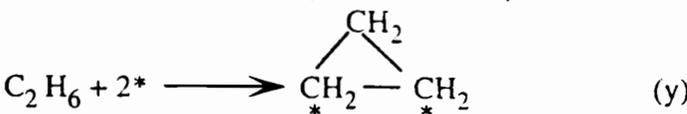
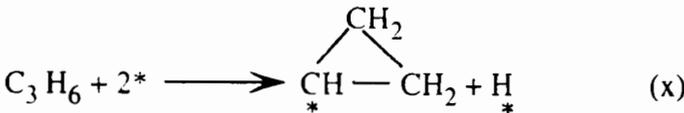


(٤) والاحتمال الرابع : يشتمل على التفاعل :

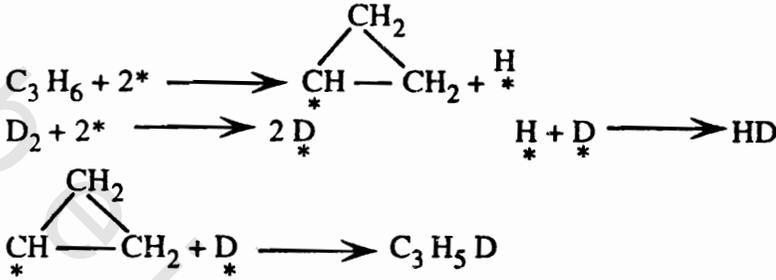


والسايكلوبروبان يعانى امتزازاً قوياً على السطوح الفلزية في درجات الحرارة

الاعتيادية . وهناك ثلاثة احتمالات لصيغة الدقيقة الممتزة على السطح :

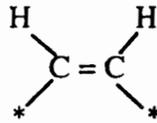


والمعلومات المتوفرة تدل على حدوث الامتزاز بنسبة كبيرة وفق الصيغة (z) مع حدوث الخطوة (x) بنسبة صغيرة ، أما الخطوة (y) فإنها نادرة الحدوث . وتتفق هذه النتائج مع محدودية تفاعل التبادل الذي يحدث بين السايكلوبروبان المتز والديوتيريوم :



ثالثاً - هدرجة الاستيلين والمركبات الاستيلينية :

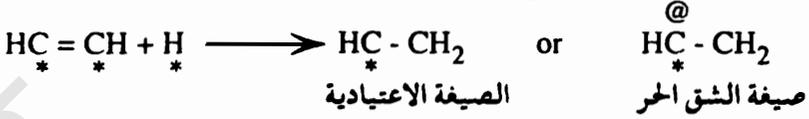
درس امتزاز وهدرجة المركبات الاستيلينية باهتمام أقل من دراسة امتزاز وهدرجة الأوليفينات . والمعتقد أن قلة المعلومات المتوفرة عن امتزاز وهدرجة المركبات الاستيلينية ناتج عن تعقد التفاعلات المشتملة على الامتزاز والهدرجة . ووجد أن امتزاز الاستيلين على العامل الحافز النيكل يؤدي إلى تكوين الاثيلين في عملية هدرجة ذاتية على سطح العامل الحافز . وتدل الدراسات الطيفية لامتزاز الاستيلين على العوامل الحفازة على حدوث الامتزاز الجزيئي من خلال انفتاح الرابطة باى (π) الأولى وتكوين رابطتين مع موقعين على سطح العامل الحافز في تركيب شبيه بالاثيلين كما في :



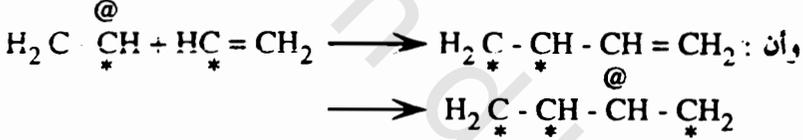
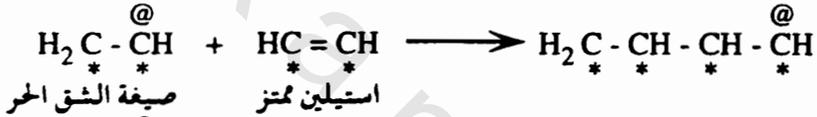
كما وأمكن تمييز شق الاثيل على السطح في بعض الحالات . كما وحصلت حالات تسمم على بعض السطوح نتيجة الامتزاز الشديد وتكوين بعض البقايا الكربونية .

والمتوقع أن تكون حرارة امتزاز الاستيلين أو مشتقاته أكبر من حرارة امتزاز الأوليفين المناظر بحوالى ستة كيلو سعر للمول . وهذا الفرق في حرارة الامتزاز يلعب دوراً في اختلاف نواتج تفاعل الهدرجة والتبادل في الحالتين وأن عدم التشبع للحالة الممتازة عند امتزاز الاستيلين على السطوح يساعد على حدوث تفاعل البلمرة أثناء هدرجة

الاستيلين . ويلعب شق الفينيل المتمز دوراً في عملية البلمرة (Absorbed Vinyl Radical) . ويمكن لهذا الشق الوجود بصيغتين : الصيغة الاعتيادية وبصيغة الشق الحر (Free Radicel state) كما في :

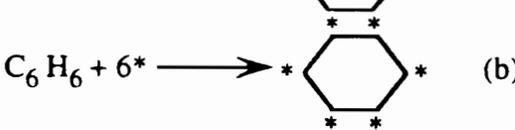


ويعتمد توافر صيغة معينة من الصيغتين على الرابطة التي ستعاني الانكسار بعد الهجوم من قبل ذرة الهيدروجين ، هل ستكون رابطة الكربون إلى ذرة السطح (ذر فلز مثلاً) أم رابطة باى . أن صيغة الشق الحر تساعد على إثارة عملية البلمرة الفينيلية (Vinyl polymerization) والتي تكون فيها جزيئات الاستيلين المتمزة الوحدات الأولية الأحادية للبلمرة :



رابعاً - هدرجة المركبات الأروماتية :

أن دراسات الامتزاز للمركبات الأروماتية قليلة قياساً بتلك التي تخص المركبات الأليفاتية . والمتفق عليه أن امتزاز المركبات الأروماتية على السطوح يكون مصحوباً بفقدان هذه المركبات لطاقت رنينها (Resonance Energies) . ولوحظت صيغتان لامتزاز البنزين على السطوح الفلزية كما في :



وكان امتزاز البنزين على رقوق فلزات النيكل والبلاتين والحديد مصحوباً بإنبعاث الهيدروجين . كما ولوحظ حدوث تفاعل التبادل مع الديوتيريوم على هذه السطوح الفلزية . والامتزاز كما في الصيغة (b) تصاحبه صعوبات تركيبية وهندسية

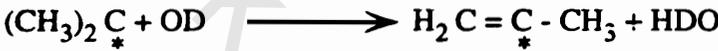
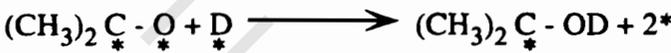
خامساً - هدرجة المجاميع غير المشبعة ؛

هناك خطان لسير تفاعل هدرجة الكيتونات .

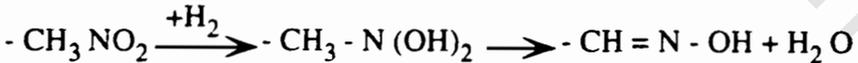
(أ) إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة التي تربط الكربون بالأوكسجين والتي تؤدي إلى تكوين الكحول الثانوي .

(ب) هدرجة مجموعة الهيدروكسيل مع تكوين الهيدروكربون المناظر والماء .

وتبين المعادلات التالية تفاعل التبادل بين الكيتون المتمز والديوتيريوم على



وهناك صعوبة في اختزال مجموعة الكربوكسيل (- COOH) باستعمال العوامل الحفازة . لوحظ أنه عند اختزال حامض الخليك بوحود البلاطين بدرجة 200 مئوية وضغط 290 جو يتكون مزيج من الايثانول (بنسبة 43%) واسينات الاثيل (بنسبة 30%) ومواداً أخرى . ويعزى تكون اسينات الاثيل إلى تفاعل الايثانول مع حامض الخليك غير المتفاعل . أما اختزال مجموعة النترو المرتبطة بنظام أليفاتي أو أروماتي فإنه يتم بسهولة باستعمال الهيدروجين على سطوح العوامل الحفازة كالنيكل والحديد ، وأن التفاعل باعث لكمية كبيرة من الحرارة ، ولا بد من إزالة الحرارة الزائدة من ارتفاع درجة الحرارة والعواقب المترتبة عليه . وينتج من اختزال مركبات النترو الأروماتية الأمينات المناظرة ، كما وأن مركبات النترو الثنائية والثلاثية تعطي أمينات ثنائية وثلاثية . كما وجرى اختزال مجموعة النترو إلى اوكزيم .



ويتفاعل الاوكزيم مع مولين من الهيدروجين كما في :

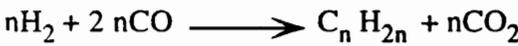
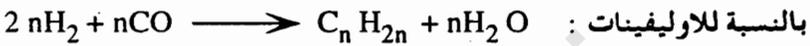
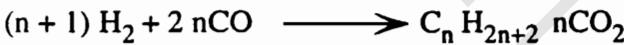
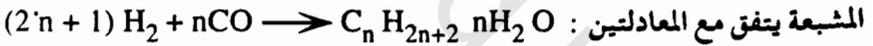


وقد يعانى الاوكزيم تفاعلات جانبية أخرى .

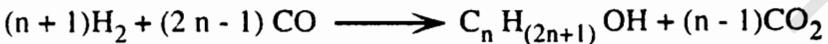
سادساً - تفاعلات فيشر - ترويش :

أن الجزيئات التي كانت تعاني الاختزال في تفاعلات الهدرجة السابقة تعطى نواتج تشتمل على نفس العدد من ذرات الكربون باستثناء حالة هدرجة الأستيلين ومشتقاته التي اشتملت على تفاعلات بلمرة وتكوين نواتج تحتوي على ذرات كربون أكثر من المواد المتفاعلة . والموضوع الحالي يعالج نظاماً يشتمل على تفاعلات بلمرة تجرى بسهولة أكثر مما في حالة الأستيلين . ويشتمل النظام على امتزاز الهيدروجين وآحادى أو أكسيد الكربون على بعض العوامل الحفازة مكوناً مواداً على السطح لا تلبث أن تعاني تفاعلات بلمرة . ويعرف مجموع هذه التفاعلات بتفاعلات فيشر - ترويش أو بمصنوع فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Synthesis) ، وذلك تكريماً لمكتشف هذه التفاعلات . والنواتج الواضحة للتفاعل المشتمل على العامل الحفاز متنوعة منها الميثانول والميثان ، وقد يكون أيضاً النيرمالدهايد . والأكاسيد المستخدمة كعوامل مساعدة تساعد على تكوين الميثانول بكفاءة عالية . كما وأن تكوين الميثان يتم بكفاءة أعلى عند استخدام الفلزات كعوامل حفازة .

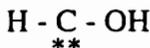
وتعبر المعادلات التالية عن التفاعلات المختلفة التي تحدث على سطوح العوامل الحفازة باستخدام الهيدروجين وآحادى أو أكسيد الكربون . أن تكوين الهيدروكربونات



أما بالنسبة لتكوين الكحولات ، فإن :



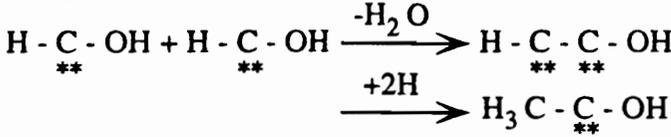
إن كافة هذه التفاعلات طاردة للحرارة . والفلزات النشطة في تفاعلات فيشر - ترويش هي الحديد والكوبالت والنيكل والرuthيوم ، وكان النيكل أقل هذه الفلزات كفاءة . والمعتقد أن امتزاز آحادى أو أكسيد الكربون والهيدروجين على سطح العامل



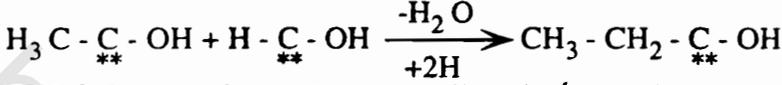
**

الحفاز ينتج عنه تكوين معقد السطح :

وينمو المعقد على السطح من خلال فقدان جزئية ماء تليه هدرجة الناج كما فى :

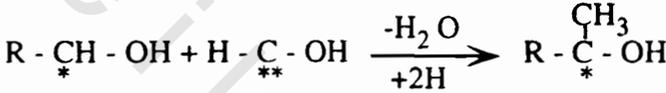


وتنمو النواتج على نفس النوال كما فى :

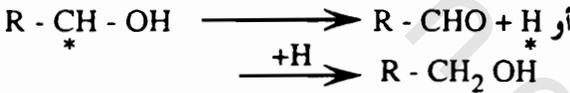
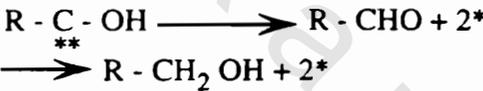


ويعتقد بعض الباحثين أن المعقد الذى يشتمل على ذرتى كربون هو $\text{H}_3\text{C} - \underset{*}{\text{C}} - \text{OH}$

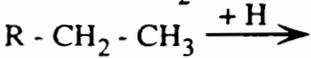
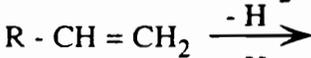
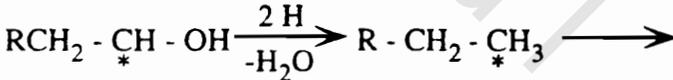
وليس $\text{H}_3\text{C} - \underset{**}{\text{C}} - \text{OH}$ باعتبار أن الصيغة الجديدة تساعد على احداث تفاعل متسلسل يشتمل على تشعب السلسلة كما فى :



وينتهى التفاعل المتسلسل بعملية امتزاز وهدرجة كما فى :



والالديهيد والكحول المتكونين يساعدان على تكوين أوليفينات وحوامض .. إلخ .

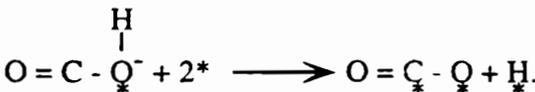
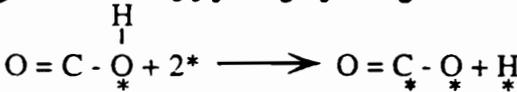


سابعاً - تفكك حامض الفورميك :

يؤدى امتزاز حامض الفورميك على النيكل على مدى درجات الحرارة من 20 إلى

100 مئوية إلى تكوين أيون الفورمات على السطح ، وتشتمل الخطوة المقررة لسرعة

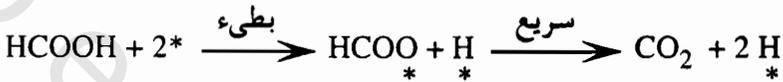
التفاعل على تفكك أيون الفورمات . يمكن التعبير عن الامتزاز والتفكك كما يلي :



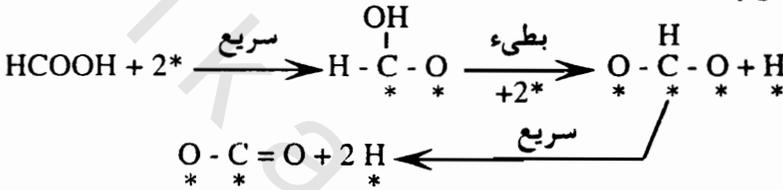
أو أن :

وتتحد ذرات الهيدروجين المتمتزة لتكوين هيدروجين الجزيئى الذى يتحرر عن السطح إلى الحالة الغازية . أما ثنائى أو أكسيد الكربون المتمر على السطح فإنه إما يعانى ابتزازاً من السطح أو أنه يعانى تفككاً بوجود الهيدروجين إلى آحادى أو أكسيد الكربون الذى لا يلبث أن يترك السطح وينطلق إلى الحالة الغازية .

واقترح بعض الباحثين ميكانيكية أخرى لامتزاز وتفكك حامض الفورميك على فلزات مجموعة Ib وعلى بعض السبائك كما فى :



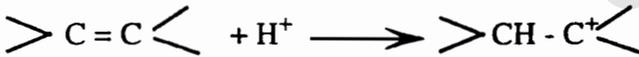
أو أن :



ثامناً - التفاعلات التى تحدث بميكانيكية أيون الكربونيوم :

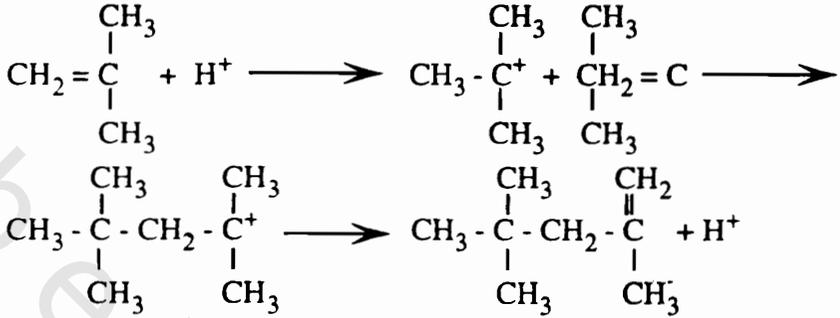
تحدث العديد من التفاعلات العنوية بالفعل الحفزى لسطوح بعض المواد الصلبة التى تتصف بالحامضية . والمعتقد أن هذه التفاعلات تجرى بخطوات متسلسلة تشمل على أيون الكربون الثلاثى المشحون بشحنة موجبة ، والذى يدعى أيون الكربونيوم .

يتكون أيون الكربونيوم بسهولة عند إضافة البروتون إلى الاوليفين كما فى المعادلة :

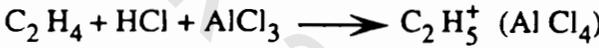


ويضاف أيون الكربونيوم بعد ذلك إلى جزيئية غير مشبعة لتكوين أيون كربونيوم له وزن جزيئى أعلى ، أو أنه يعانى تفككاً لتكوين جزيئية غير مشبعة إضافة إلى أيون كربونيوم له وزن جزيئى صغير أو بروتون ، أو أنه يعانى تفاعل أزمرة (Isomerization) من خلال انتقال ذرة الهيدروجين أو شق الالكيل أو شق الأربل . وتحدث كافة هذه التفاعلات على عوامل حفازة حامضية مثل السليكا - الألومينا . وسيتم التطرق إلى بعض العمليات التى تحدث بميكانيكية أيون الكربونيوم .

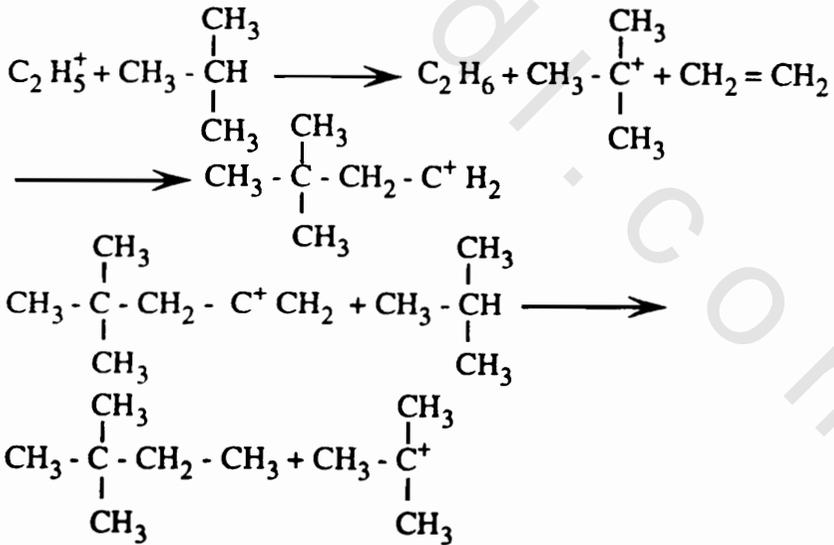
(أ) بلمرة الأوليفينات : تتلمر الأوليفينات بوجود حوامض الكبريتيك أو الفسفوريك أو كلوريد الألومنيوم وفق الميكانيكية التالية :



(ب) تفاعل الأيزوبيوتان مع الاثيلين فى وجود العامل الحافز سليكات -الألومنيوم من خلال تفاعل متسلسل :



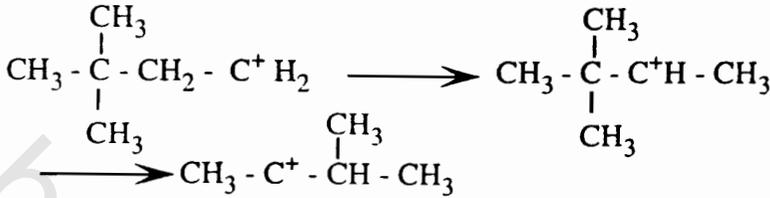
ويبدأ التفاعل المتسلسل بتفاعل الاثيلين مع العامل الحافز لتكوين أيون أثيل الكاربونيوم الذى يعمل على إزالة بروتون من الايزوبيوتان لتكوين الإيشان وأيون ايزوبيوتيل الكاربونيوم :



وهذا الأيون لا يلبث أن يتكون من خلال الخطوتين التاليتين والتين تتكرران أثناء عملية التفاعل .

(ج) تفاعل الأزمرة Isomerization :

أن الناتج من تفاعل الخطوة (ب) يمكن أن يعانى تفاعل أزمرة كما يلي :



ويحدث هذا فى التفاعلات المشتملة على أيون الكاربونيوم حيث تنتقل الشحنة الموجبة أثناء التفاعل من الموقع الابتدائى للكربون إلى موقع ثنائى أو ثلاثى وهكذا .

(د) التكسير بالحفز Catalytic Cracking :

تتفكك أيونات الكاربونيوم الكبيرة إلى أيونات أصغر وأوليفين وذلك بالانشطار عند موقع β بيتا إلى ذرة كربون موجبة الشحنة . ويحتاج هذا التفكك إلى انتقال الكترولنى :



ويحدث أزمرة لأيونات الالكيل الأولية إلى أيونات الكيل ثنائية وثلاثية ، وتحرك الشحنة الموجبة من ذرة الكربون الواقعة فى نهاية السلسلة ، وأن الانشطار عند موقع β بيتا ينتج عنه أوليفين يحتوى على الأقل على ثلاث ذرات كربون . أما الهيدروكربونات الآروماتية الألكيلية التى تحتوى على سلاسل جانبية كبيرة فإنها تتكسر بسرعة مكونة البنزين والاوليفين .



والتكسير بالحفز له أهمية صناعية كبيرة لغرض تحويل مشتقات البترول ذات الأوزان الجزيئية المعتدلة إلى نواتج لها درجة غليان منخفضة والتى تصلح للاستعمال كوقود للمكانن .