الفصل الثامن

نظريات الحفز

1- نظرية تكوين المركب الوسيط:

أ- فى حالة الحفز المتجانس

ب- فى حالة الحفز غير المتجانس

• أمثلة لتطبيق ميكانيكية تكوين المركب الوسيط

2- نظرية الامتزاز

- ميكانيكية نظرية الامتزاز

3- النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس

- زيادة التكافؤات الحرة:

1- تجزئ العامل الحفاز

2- السطح الخشن للعامل الحفاز

- ميكانيكية الحفز غير المتجانس فى ضوء النظرية الحديثة

- أسئلة ومسائل عامة

obeikandl.com

obeikandl.com

1- نظرية تكوين المركب الوسيط

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

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

$$A + C \longrightarrow AC \qquad \text{(مركب وسيط)}$$

ثم يتحد هذا المركب الوسيط مع المادة المتفاعلة الأخرى:

$$AC + B \longrightarrow AB + C$$

حيث يتحرر العامل الحفاز C، ويتكون ناتج التفاعل AB.

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

أ- فى حالة الحفز المتجانس

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

ويفترض فى هذا التفاعل أن أكسيد النيتريك يتحد أولا مع غاز الأكسجين مكونا ثانى أكسيد النيتروجين (كمركب وسيط)، الذى يتفاعل بعد ذلك مع غاز ثانى أكسيد

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

$$NO + ½\ O_2 \longrightarrow NO_2 \quad \text{(مركب وسيط)}$$
$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

ب- فى حالة الحفز غير المتجانس

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

وقد تبين من دراسة معدل أكسدة النحاس (Cu) إلى أكسيد النحاسوز (Cu_2O)، وكذلك من دراسة معدل اختزال هذا الأكسيد بغاز الهيدروجين، أن أكسيد النحاسوز يتكون فعلا كمركب وسيط فى هذا التفاعل. ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية:

$$2Cu + ½O_2 \longrightarrow Cu_2O \quad \text{(مركب وسيط)}$$
$$Cu_2O + H_2 \longrightarrow H_2O + Cu$$

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

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

أمثلة توضح ميكانيكية تكوين المركب البسيط:

1- تحضير الأثير

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

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{(مركب وسيط)}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

2- تحضير البنزوفينون

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

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 \longrightarrow \underset{\text{(مركب وسيط)}}{C_6H_5COCl.AlCl_3}$$

$$C_6H_5COCl.AlCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + HCl + AlCl_3$$

ولقد تأكد ذلك حيث أمكن فصل مركب ($C_6H_5COCl.AlCl_3$)، ووجد أنه يتفاعل مع البنزين ليكون البنزفينون.

3- التكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم

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

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

حيث يمكن تمثيل ميكانيكية التفاعل السابق، بالمعادلات التالية:

$$2KClO_3 + 6MnO_2 \longrightarrow 6MnO_3 + 2KCl$$

(مركب وسيط)

$$6MnO_3 \longrightarrow 6MnO_2 + 3O_2$$

ويكون التفاعل الكلى:

$$2KClO_3 + 6MnO_2 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 + 6MnO_2$$

حيث يخرج العامل الحفاز المستخدم إلى وسط التفاعل مرة أخرى.

4- تحضير الطولوين

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

$$CH_3Cl + AlCl_3 \longrightarrow (CH_3)(AlCl_4)$$ مركب وسيط

$$C_6H_6 + (CH_3^+)(AlCl_4^-) \longrightarrow C_6H_5CH_3 + AlCl_3 + HCl$$

2- نظرية الامتزاز

هذه النظرية تشرح ميكانيكية التفاعلات المحفزة غير المتجانسة حيث يكون العامل الحفاز فى الحالة الصلبة والمتفاعلات فى الحالة الغازية. ويلاحظ أن عملية الامتزاز ماهى إلا خطوة وسطية تحدث على سطح العامل الحفاز.

وقد اقتراح لانجماير (Langmuir) أن الفعل الحفزى لسطح ما يعتمد على امتزاز المواد المتفاعلة أو بعضها على هذا السطح، ويتم ذلك على مراكز معينة من سطح العامل الحفاز تعرف بـ "المراكز النشطة". وهذه الجزيئات الممتزة قد تتحد بعد ذلك لتكوين متراكب منشط ممتز، والذى يتفكك بعدئذ لتكوين النواتج التى تتحرر على السطح.

وفى ضوء هذا النظرية، نجد أن التفاعل الحفزى يتم من خلال خمس خطوات، هى:

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

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

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

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

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

ميكانيكية نظرية الامتزاز

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

$$CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3\text{-}CH_3$$

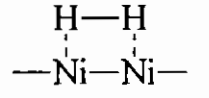
وتتم عملية حفز التفاعل السابق من خلال الخطوات التالية:

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

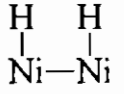
obeikandl.com

للهيدروجين على سطح النيكل. والجزيئات "الممتزة" – فى بادئ الأمـــر – تكـون مزدحمة على سطح العامل الحفاز، ولكن يوجد فراغ كبير فى الوسط الغازى. وفـى وجود العامل الحفاز، يزداد تركيز المواد الغازية (لجزيئات) على ســـطح العـامل الحفاز، مما يزيد من عدد الصدمات بين المتفاعلات ويؤدى ذلك إلى زيادة ســرعة التفاعل، طبقا لقانون فعل الكتلة.

ويمكن تمثيل الخطوة السابقة بالشكل التالى:

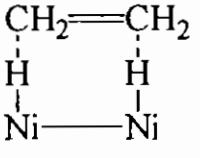


2- يضعف الرباط التساهمى الذى يربط جزيئات الهيدروجين، فهو أضعف من الربـاط الذى يربط ذرات النيكل (Ni—Ni)، كما أن عملية الامتزاز تشد هذا الرباط ممـــا يؤدى إلى ضعفه وكسره. وهكذا يحدث كسر للرباط الذى يربط ذرتى الـهيدروجين، فى حين تظل ذرات الهيدروجين متصلة بالنيكل برباط كيميائى بين أيون الهيدروجين والنيكل،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



وتعرف هذه العملية بـ "الامتزاز الكيميائى".

3- يحدث إلتصاق (تماسك) بين هذا المركب المتكون النشط والجزيئات الآخرى للمواد المتفاعلة، وهى جزيئات (الإيثين) [$CH_2=CH_2$]، حيث ترتبـط برباط كيميـائى جزئى لتكوين مركب متراكب (وسيط). هذا المركب المتراكب يمتلك طاقة أقل مـن المطلوبة لعملية عدم التغير، كما هو موضح بالشكل:



4- يحدث تحطيم لهذا المركب المتراكب (الوسيط)، حيث يتكسر الرباط (Ni—H)، ويتكون رباط آخر ثابت بين ذرات الهيدروجين وجزئ الإيثيلين، حيث يتكون المركب الناتج وهو الإيثان ($CH_3—CH_3$) كما هو موضح بالشكل:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ Ni—Ni \end{array}$$

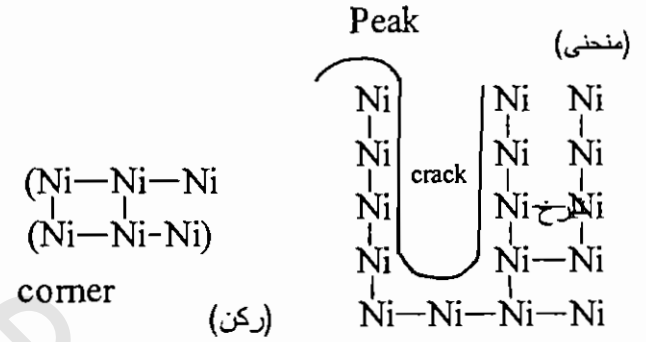
5- تنفصل النواتج، ويتحرر العامل الحفاز، وتنتشر المواد الناتجة إلى وسط التفاعل، ويكون العامل الحفاز جاهز ليؤدى دوره من جديد، وتتكرر الخطوات السابقة.

$$CH_3—CH_3 + -Ni—Ni-$$

وعادة ماتكون الخطوة المحددة للمعدل هى الخطوة الثالثة، والتى يتكون فيها المركب المتراكب (الوسيط)، وهى الخطوة الأبطأ.

وقد أوضحت الدراسات باستخدام أشعة أكس (X) على المواد الحفازة، وجود قوى غير مشبعة على سطوحها، والتى يمكنها أن تتحد مع جزيئات المواد المتفاعلة.

وقد تأيدت هذه النظرية عندما وجد أن سرعة التفاعل تزداد زيادة كبيرة فى وجود عامل حفاز مجزأ تجزيئا دقيقا، وبخاصة المواد الغروية، حيث يكون غنيا بالتكافؤات الحرة. كذلك، تظهر الفعالية العالية بالنسبة للعامل الحفاز خشن السطح، أو غير متواصل السطح، نظرا لاحتوائه حينئذ على تكافؤات حرة فى كل مكان، مثل: الزوايا (الأركان) والشروخ والمنحينات، عند مقارنته بالسطح الأملس، (كما هو موضح بالشكل (8-1).



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

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

3- النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس

تعد هذه النظرية إحدى النظريات المهمة فى تفسير ميكانيكية الحفز فى حالـــة تفاعلات الحفز غير المتجانس، وخاصة تلك التى يستخدم فيها العامل الحفاز الصلب فى التفاعلات الغازية.

وطبقا لهذه النظرية، فإنه يمكن دراسة فعل العامل الحفاز من خلال عمليتين:

العملية الأولى:

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

العملية الثانية:

قد يحدث نوع من أنواع التفاعل الكيميائى عـــن طريـــق التكـــافؤات الحـــرة الموجودة على سطح العامل الحفاز وجزيئات المواد المتفاعلة. فقـــد وجـــد أن المـــواد المتفاعلة عند امتزازها تأخذ شكلا يختلف عن شكلها الأصلى، بحيث تكون فى حالة من

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

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

زيادة التكافؤات الحرة

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

(1) تجزئ العامل الحفاز:

إن عامل الحفز المجزأ تجزيئا دقيقا أو الجسيمات الغروية تكون غنية جدا بالتكافؤات الحرة، وبذلك تصبح أكثر فاعلية عن العامل الحفاز. ويؤدى ذلك أيضا إلى زيادة المساحة السطحية النوعية لعامل الحفاز، وبالتالى تزداد فاعلية العامل الحفاز.

وقد وجد عمليا أن النيكل المجزأ تجزئيا دقيقا، وكذلك البلاتين الغروى هى عوامل حفازة عالية القدرة.

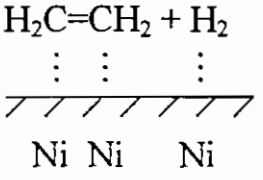
(2) السطح الخشن للعامل الحفاز:

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

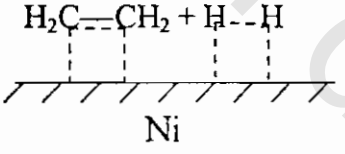
ميكانيكية الحفز غير المتجانس فى ضوء النظرية الحديثة

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

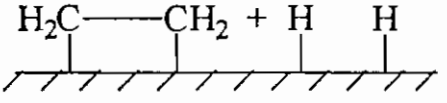
1- تنتشر جزيئات المواد المتفاعلة، وهى الإيثيلين والهيدروجين على ســـطح العـــامل الحفاز (النيكل أو البلاتين)، كما هو موضح بالشكل.



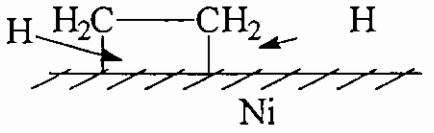
2- ذرات النيكل السطحية تكون روابط امتزاز مع ذرتى الكربون فى جزئ الإيثيليـــن (حيث تبدأ الرابطة π) فى التكسر. وفى نفس الوقت تتكون روابط امـــتزاز بيـــن التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتى الهيدروجين، حيث تتكسر الرابطـــة التساهمية فى جزئ الهيدروجين، كما هو موضح بالشكل:



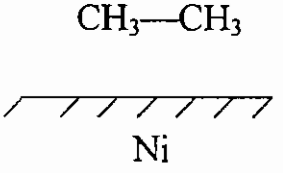
3- تتلاشى الرابطة (π) فى جزئ الإيثيلين وتقوى روابط الامـــتزاز، كمـــا تتلاشـــى الرابطة التساهمية فى جزئ الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط.



4- يحدث تفاعل بين الهيدروجين الذرى (النشط) والإيثيلين حيث تتكون المادة الناتجـــة وهى الإيثان (غاز)، الذى يتحرر وينفصل (حيث تتلاشى روابط الامتزاز الضعيفـــة) بالشكل:



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



obeikandl.com

أسئلة ومسائل عامة

1- أكتب نبذة مختصرة عن نظرية تكوين المركب الوسيط.

2- أشرح ميكانيكية تكوين المركب الوسيط. وضح إجابتك بالأمثلة.

3- تكلم عن نظرية الامتزاز.

4- وضح – بمثال– الخطوات التى يتم من خلالها الفعل الحفزى من خلال نظرية الامتزاز.

5- أشرح بايجاز النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس.

6- أشرح الطرق التى يمكن من خلالها زيادة التكافؤات الحرة على سطح العامل الحفاز.

7- وضح – بمثال– ميكانيكية الحفز باستخدام النظرية الحديثة للحفز غير المتجانس.

obeikandl.com