

الباب العاشر :

كيمياء الحفز

- عملية الحفز ، العوامل الحفازة
- خواص الحفازات
- (أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة
- (ب) التفاعلات الحفزية غير المتجانسة
- تحضير العامل الحافز
- (أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة
- الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسط النشط ، الخطوة الثانية
- طاقة الوضع في العمليات الحفزية
- (ب) حركية التفاعلات الحفزية المتجانسة
- التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2
- أولاً : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات
- ثانياً : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات المولبيدات
- الحفز الحامضي والقاعدي ، نظرية برونستد ولوري
- نظرية لويس ، الحفز النوعي
- 1- الحفز الحامضي النوعي ، 2- الحفز القاعدي النوعي
- الحفز العام
- 1- الحفز الحامضي العام ، 2- الحفز القاعدي العام

الحفز الحامضي - القاعدي العام ، التفاعلات الحفزية غير المتجانسة
ألفة عامل الحفز ، استرجاع عامل الحفز
تخصيص عامل الحفز ، تسمم عامل الحافز
عمليات التنشيط في التفاعلات غير المتجانسة

نظريات الحفز

أولاً : نظرية المراكز النشطة

(أ) تسمم عامل الحفز

المقارنة بين تأثير المسمم على امتزاز المواد المتفاعلة والحفز

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة

ثانياً : نظرية تكوين مركب وسط

1- تحضير حمض الكبريتيك 2- تحضير البنزوفينون

ثالثاً : النظرية الحديثة للحفز بالتلامس

تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس

تحضير العامل الحافز ، أنواع العوامل الحفازة

العوامل التي تعتمد عليها فاعلية العامل الحافز

عمليات تحضير العامل الحافز ، سطوح العوامل الحفازة

1- الموصلات الحفزية ، 2- المواد العازلة الحفزية

3- أشباه الموصلات الحفزية

تأثير الشوائب المضافة ، دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي

العيوب البلورية في الحالة الصلبة

أولاً : عيوب فرانكل ثانياً : عيوب شوتكي

(أ) الانخلاع اللولبي (ب) انخلاع الحافة

الأسئلة

الباب العاشر :

كيمياء الحفز

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 :

هي العملية التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد وهي الحفازات ، وإما أن تكون هذه العملية متجانسة أي أن المتفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات .

العوامل الحفازة :

هي المواد التي تضاف إلى التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته . فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي، سمي العامل الحفاز موجب أي أن هناك عوامل حفازة موجبة، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة .

ولقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحافز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة .

كذلك وجد أن العامل الحافز يشارك في التفاعل ذاته، حيث تكون هذه المشاركة عن طريق تكوين المركب الوسط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل

يعود العامل الحافز دون أن يتغير كيميائياً، ولكن أحياناً نجد أن العامل الحافز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة إلى بللورات ناعمة في نهاية التفاعل . كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 عند استخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم . فنجد أن هذه البللورات تتحول في نهاية التفاعل إلى بودرة ناعمة . وهذا تغير فيزيائي في الشكل فقط .

خواص الحفازات :

1- لا بد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن 10^{-13} جرام مكافئ من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تكفي لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين في وسط مائي .

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

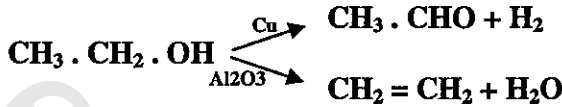
وفي الجدول التالي رقم (1) نجد أن الاتزان في تحول البارالدهيد إلى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ في الاعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

جدول رقم (1)

تأثير اختيار عامل الحفز عند $60.5^\circ C$ في التفاعل العكسي لتحول البارالدهيد إلى الدهيد

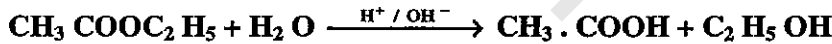
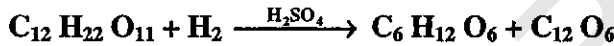
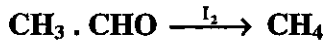
الزيادة في الجسم عند القرب من الاتزان	كمية عامل الحفز المستخدمة	عامل الحفز
8.19	0.068	ثاني أكسيد الكبريت SO_2
8.13	2.7	كبريتات الزنك $ZnSO_4$
8.15	0.13	حمض الهيدروكلوريك HCl
8.27	0.52	حمض الأكساليك $(COOH)_2$
8.10	0.54	حمض الفوسفوريك H_3PO_4

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

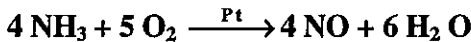
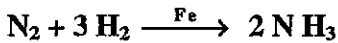
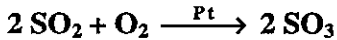


وتقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة، وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وهناك بعض الأمثلة :

(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة:



(ب) التفاعلات الحفزية غير المتجانسة:



تحضير العامل الحافز:

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

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

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

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

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

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

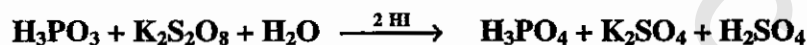
(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة :

هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

- 1- تفاعلات الأسترة والتصين للأسترات بواسطة الأحماض .
- 2- تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول .
- 3- تفاعلات تحول السكريات .
- 4- تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .
- 5- تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .
- 6- تفاعلات الألكلة للبارافينات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورون أو فلوريد الهيدروجين .
- 7- تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الأنزيمات .

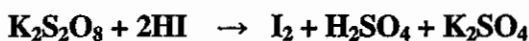
ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط، ويكون نتيجة اتحاد أحد المواد المتفاعلة من العامل الحافز .

ومثال ذلك : أكسدة حمض الأرثو فوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين :



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

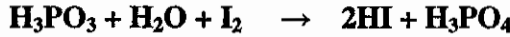
الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسط النشط :



المركب الوسط النشط (بني اللون)

الخطوة الثانية :

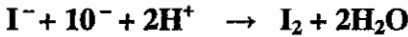
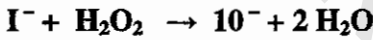
وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرثو فوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلي :



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

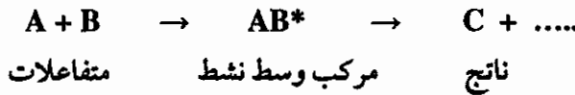


وعامل الحفز هنا هو أيون اليود (I^-) . حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما 10^- , I_2 كما يلي :



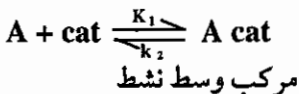
طاقة الوضع في العمليات الحفزية :

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

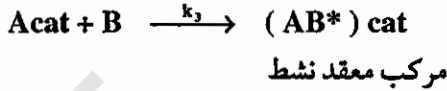


ولكن في وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم على ثلاث خطوات هي :

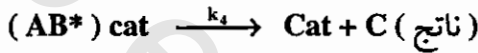
1- تكوين المركب الوسط النشط Acat نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :



2- تكوين المركب المعقد النشط Cat (AB*) نتيجة لتفاعل المركب الوسط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



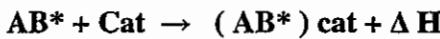
3- تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز



وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات الغير حفزية .

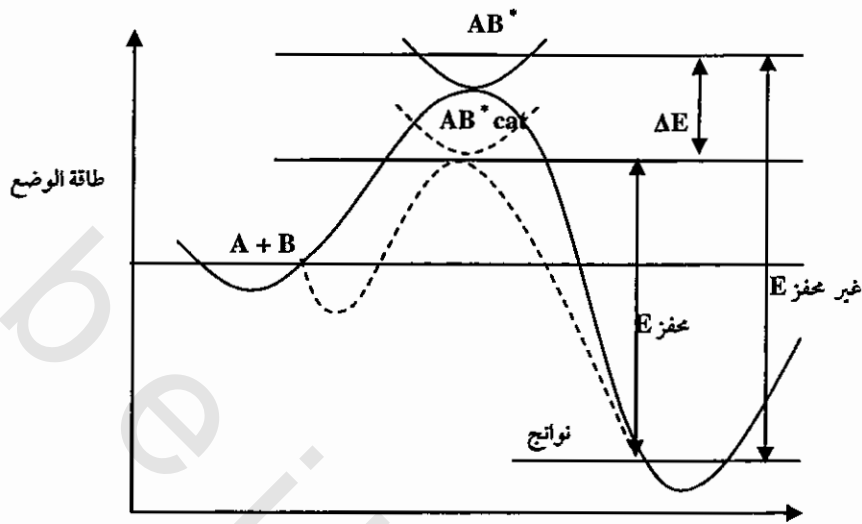
إما العمليات الحفزية، فنلاحظ أن المركب الوسط ينتج أولاً، كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط Acat . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط Cat (AB*) الذي تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع في منحنى الطاقة .

وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط Cat (AB*) إلى الحالة النهائية على اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات الغير حفزية . ولو أن شكل الانتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلى ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة . أي أن :



وعندما تكون ΔH أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل

بمقدار ΔE عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل التالي :

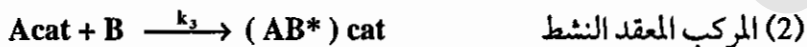


خطوات التفاعل

ونجد اختلاف طاقة التنشيط باستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار 40 كيلو جول / مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقداره 2.5×10^8 مرة عند درجة حرارة 300 درجة مطلقة .

(ب) حركية التفاعلات الحفزية المتجانسة :

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



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

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

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

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

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

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

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

وبذلك يكون :

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

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

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

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتناسب مع تركيز عامل الحفز وهذا يتفق تمامًا 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 1926 قام العالم شبتلسكي باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي

المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسيط النشط في

التفاعلات الحفزية المتجانسة . وقام هذا العام بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :

- 1- أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشطاً غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة
- 2- تفاعل تكوين هذا المركب الوسيط النشط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .
- 3- هذا المركب الوسيط الغير مستقر يتحلل نسبياً ويبطء إلى النواتج وعامل الحفز .
- 4- السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسيط .

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



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

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

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

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

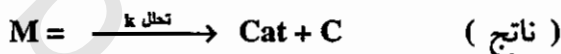
حيث $[cat] - [M] = [cat]_0$ حيث $[cat]_0$ هو التركيز المبدئي للحافز .

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

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسيط المتكون أي :

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

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسيط



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

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

من هذا يتضح :

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

ثانيًا: إن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $K [A]^n$ أكبر من الواحد . فإن الاتزان يزاح ناحية تكوين المركب الوسيط ونجد أيضًا أن رتبة هذه العملية تساوي صفر كما يلي :

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

ولكن عندما يكون $K [A]^n$ أقل من الواحد . فإن الاتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة

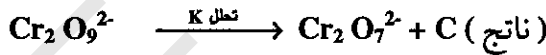
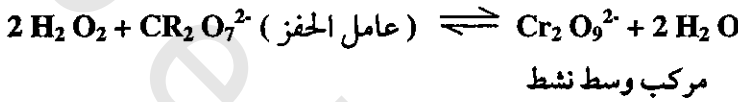
وتكون رتبة هذه العملية تساوي n كما يلي :

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

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

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

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



ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوي = - 11.4 كيلو جول / مول .

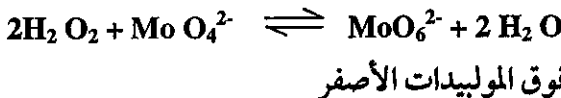
وطبقاً لنظرية المركب الوسط، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تتحلل المركب الوسط النشط $\text{Cr}_2 \text{O}_9^{2-}$ أي أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :

$$\frac{-d[\text{H}_2 \text{O}_2]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cr}_2 \text{O}_9^{2-}]$$

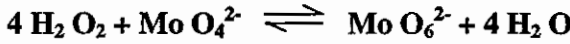
$$= \frac{k_{\text{decom}} k [\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}] [\text{H}_2 \text{O}_2]^2}{1 + k [\text{H}_2 \text{O}_2]^2}$$

ثانياً : التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات :

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



والمركب الوسط الثاني ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :

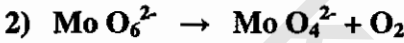


فوق المولبيدات الأحمر

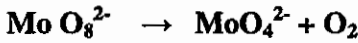
ويلاحظ أن فوق المولبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقرين حركيًا . فسرعة تتحلل فوق المولبيدات الأصفر هي :



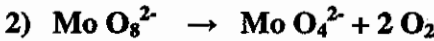
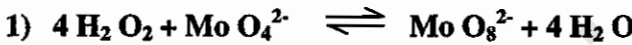
وعلى ذلك فالمتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



بينما تكون سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر كما يلي :



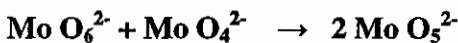
وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر، وعلى ذلك يكون المتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



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



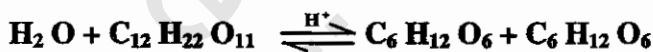
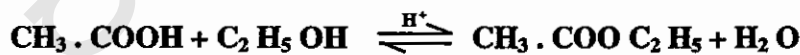
كما وجد أيضًا أن فوق المولبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطي مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركيًا وهو Mo O_5^{2-} كما يلي :



عامل الحفز

الحفز الحامضي والقاعدي :

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



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

نظرية برونستد ولوري :

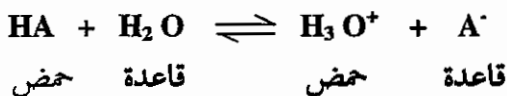
الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون .

القاعدة : هي المادة التي تكتسب البروتون .



وهذا النوع من الحمضي والقاعدة كما في المعادلة السابقة يسمى متبادل . ومحلول

الحمضي في الماء يحتوي على زوجين متبادلين من الحمضي والقاعدة كما يلي :



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



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

نظرية لويس :

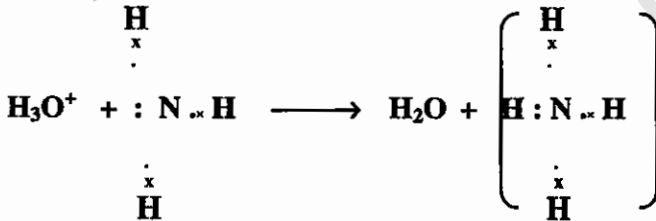
أما نظرية لويس فقد استبعدت احتمالية عدم احتواء المادة على بروتون (هيدروجين) . مثل رابع كلوريد القصدير $SnCl_4$ وثالث فلوريد البورن BF_3 ، وثالث كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$ ، وثاني كلوريد الزنك $ZnCl_2$. هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض على الرغم من أنها لا تملك خواص الأحماض . وطبقاً لنظرية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

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

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

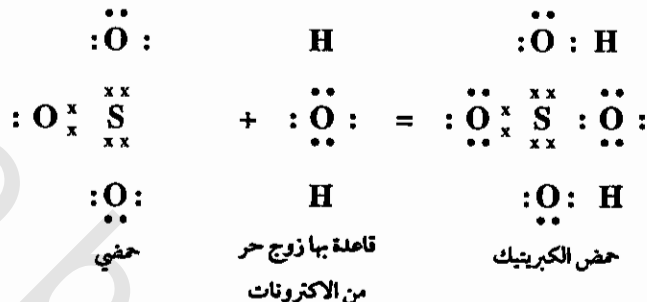


حمضي قاعدة



ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء . حيث نجد أن الماء هو القاعدة

لأن به زوج حر من الالكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الالكترونات الحر كما يلي :



الوضع المشار للتفاعل

وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدية يمكن

تحديدها كما يلي :

فالتفاعلات الحفزية الحمضية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

- 1- حفز حمضي نوعي : عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين (H^+ , H_3O^+) .
- 2- حفز حمضي عام : عندما تحفز المادة الأولية بأي ناتج مانع للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .
- 3- حفز باحث عن الالكترونات : عندما تستخدم أمحاض لويس كعوامل حفازة مثل BF_3 , Sn Cl_4 .

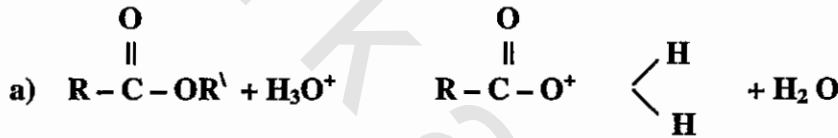
والتفاعلات الحفزية القاعدية : يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

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

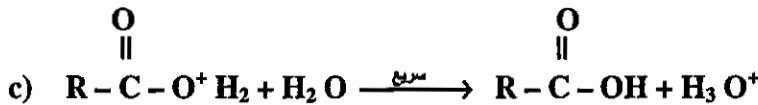
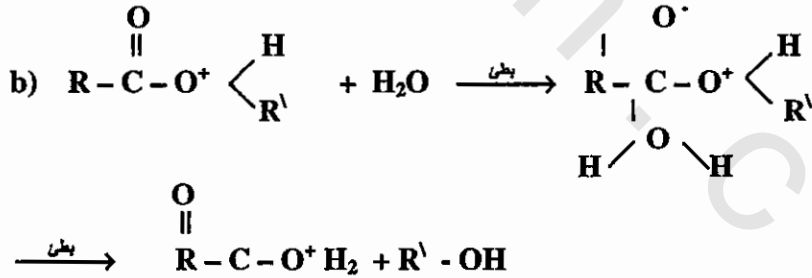
الحفز النوعي :

(1) الحفز الحامضي النوعي :

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



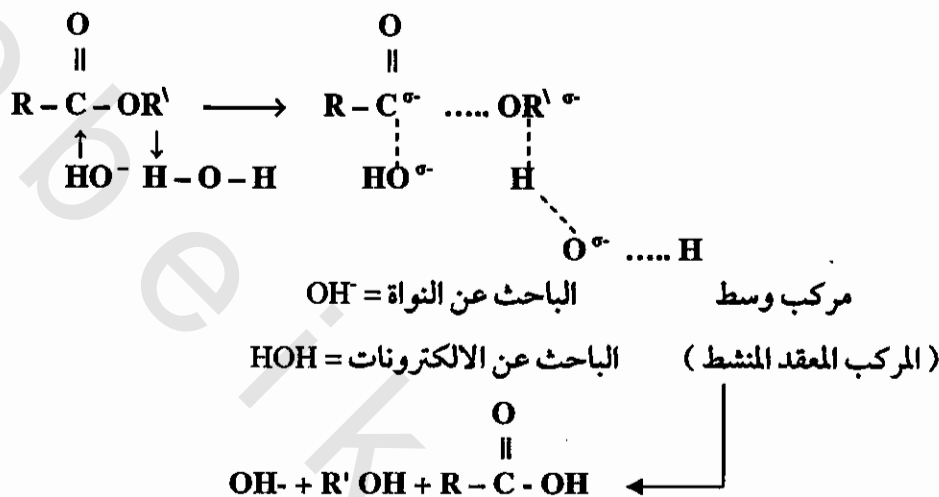
$R' =$ تابعة للكحول ، $R =$ تابعة للحمضي



(2) الحفز القاعدي النوعي :

ومثال ذلك التحلل المائي للاسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامضي النوعي حيث أن الباحث عن النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل في

وجود مجموعة الكربونيل، بينما يهاجم الباحث عن الالكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزئ الماء كما يلي :



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

الحفز العام :

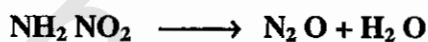
(1) الحفز الحامضي العام :

يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الإلكترون الذي يهاجم جزئ الماء . والاختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن H_3O^+ أي حمض برونستد، يعطي بروتون . نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S ترمز إلى المادة الأولية) تكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها . ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات . وأيضاً التحلل المائي لبعض الاسترات .

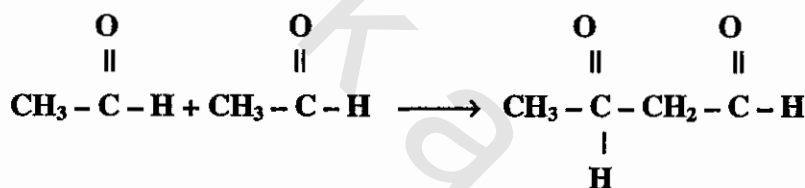
(2) الحفز القاعدي العام :

يلاحظ أن الاختلاف بين الحفز القاعدي والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي

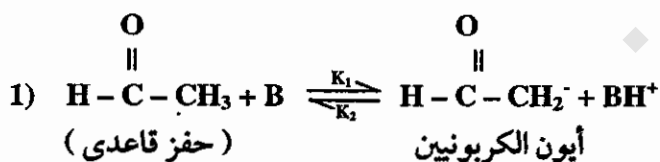
تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضًا ببطء تحلل هذا المركب الوسط، بينما نجد الحفز القاعدي العام يتميز ببطء تكوين المركب الوسط النشط . وكمثال على الحفز القاعدي العام نرى تحلل النترو أميد في وسط مائي من أمضاض كربوكسيلية كما يلي :



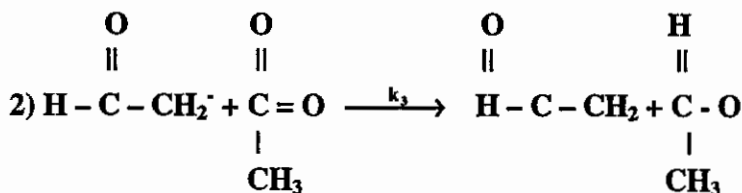
كذلك نرى تفاعل تكثيف الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد على ظروف إجرائه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام . ففي وجود الحفز القاعدي نجد جزيئات من الأستالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أي :



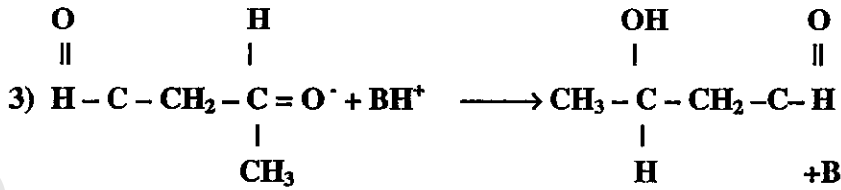
فالخطوة الأولى في هذا التفاعل هي انتقال بروتون من جزيء أستالدهيد إلى جزيء الحافز القاعدي . ثم يبدأ تكوين أيون الكربونين أي :



ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونين مع جزيء الأستالدهيد الثاني :



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



وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهي الثانية أي أن :

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

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونين $[\text{OCHCH}_2^-]$ باستخدام مبدأ حالة الدراسة كما يلي :

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

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونين في معادلة السرعة نجد أن :

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

وهناك حالتان هما :

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

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

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

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

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

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



$$\therefore K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

$$\therefore K [B][H_2O][BH^+][OH^-]$$

ثابت الاتزان

وبوضع K_B بدلاً من $K [H_2O]$ نحصل على :

$$K_B \cdot [B] = [BH^+][OH^-]$$

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

ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل على قيمة $[BH^+]$ ونعوض بها في معادلة السرعة نجد أن :

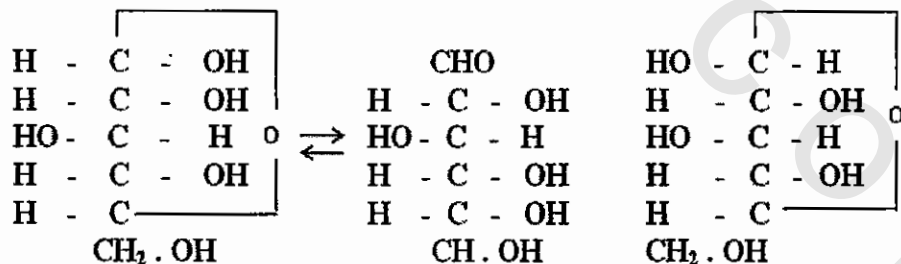
$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_B} [CH_3 \cdot CHO]^2 [OH^-]$$

وعلى ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي النوعي .

الحفز الحامضي - القاعدي العام :

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

بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لها التركيب الحلقي الصلب كما يلي :



ألفا - D جلوكوز

D جلوكوز

بيتا - D جلوكوز

= درجة الانصهار

= درجة الانصهار

146 م°

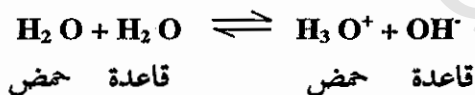
156 م°

وهذه الظاهرة أي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران . ويتم هذا التفاعل

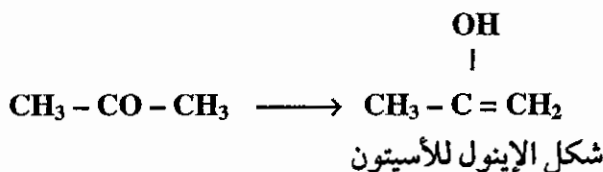
أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية . ويمكن زيادة سرعة هذا التفاعل بإضافة كلاً من الأحماض أو القواعد إلى التفاعل وهذا يعتمد على التركيز . ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :

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

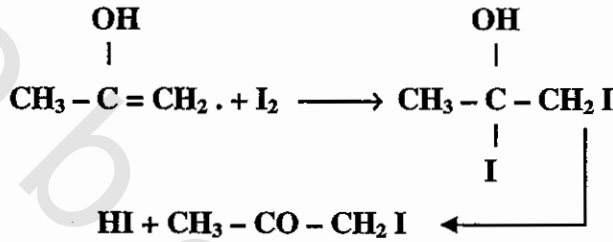
وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئ من البريدين (قاعدة) مع اثنين جزئ من الميتا - كريسول (حامضي) . ووجد أن عملية التغير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء . حيث أن الميتا - كريسول له خواص الحمض فقط والبريدين له خواص القاعدة فقط . وعملية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



ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئ ألفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيوني . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئ الميتا - جلوكوز . والمثال الثاني هو تفاعل الأستون مع اليود . فهذا التفاعل يتم في وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد . وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود ولا يتغير عند استبدال اليود بالبروم . وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلى مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الأينول) أي :

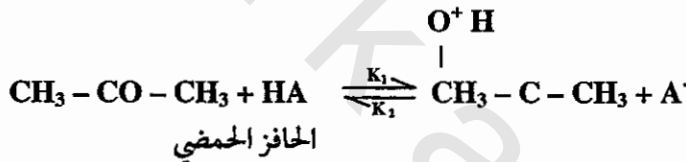


وتحول الإسيتون من الشكل العادي إلى شكل الإينول هو الذي يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود . حيث أن اليود يتفاعل غالبًا مع شكل الإينول كما يلي :

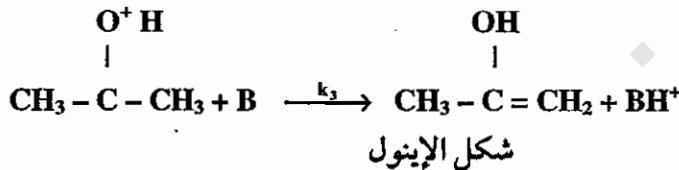


وهذا التفاعل للأسيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل .

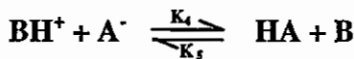
ف نجد أولاً بأخذ الأسيتون البروتون من الحامض الذي يلعب دور الحافز كما يلي :



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



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



وعلى ذلك فسرعة الإينول تكون كالآتي :

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

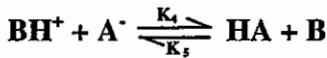
وبالنظر إلى هذه المعادلة لا بد من الحصول على تركيز المركب الوسيط كما يلي :

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

ويتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :

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

وبالنظر إلى هذه المعادلة نجد أنه لا بد من الحصول على تركيز $[\text{A}^-]$. وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الإينول هو أبطأ خطوة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة أي التفاعل مع اليود سوف تتساوي مع سرعة تكوين الإينول. وباستخدام ثابت الاتزان K في التفاعل التالي :



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

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

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة سرعة الإينول فإن :

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

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

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

وهذا يعني أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدي العام .

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

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

وهذا يعني أيضًا أن التفاعل يسير طبقًا لميكانيكية الحفز الحامضي العام .

التفاعلات الحفزية غير المتجانسة :

وضع مندليف 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 زيلنسكي . وطبقًا لهذه النظرية، فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطًا والمركبات الوسيطة عبارة عن مركبات امتصاص مثل :



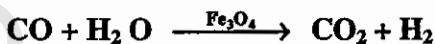
ألفة عامل الحفز :

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

بينما نجد أكسيد الألومنيوم $\text{Al}_2 \text{O}_3$. بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظرًا لأنها تكون سطح متص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

استرجاع 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 :

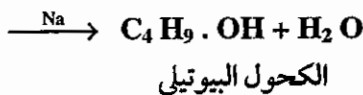
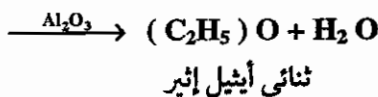
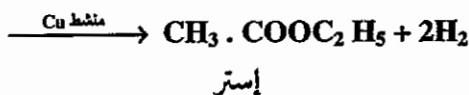
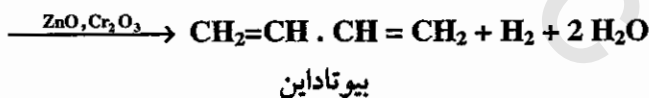
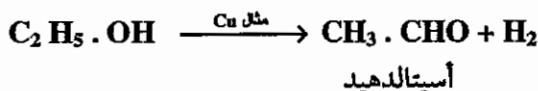


ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء ليتنج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز :



تخصيص عامل الحفز :

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



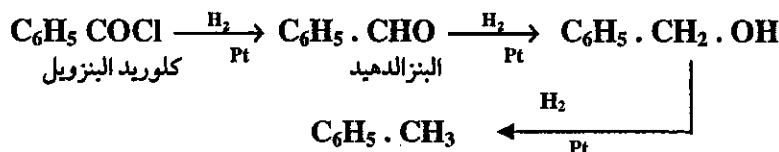
والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز الغير متجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة . وطبقاً لنظرية المركب الوسط . فالتأثير الاختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسيطة من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

تسمم عامل الحافز :

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

ويتسم العامل الحافز نتيجة لامتناعه المادة السامة على سطحه (أو المسممة) . وإما أن يكون هذا الامتناع للمادة المسممة تفاعل عكسي أو غير عكسي . ولفهم ذلك نرى المثال التالي :
البلاتين يتسمم بوجود أول أكسيد الكربون CO وثاني كبريتيد الكربون CS_2 وعند وضعه بعد ذلك في مخلوط نقي من الغازات المتفاعلة . نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين $H_2 S$ أو الفوسفين PH_3 فهذا التفاعل غير عكسي وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزي مرة أخرى .

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



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

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا في وجود الحديد كعامل حفز، فإن التفاعل يتسمم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H_2S أو بخار الماء . وهذا التسمم غير عكسي . وفي هذا التفاعل نجد أن الحديد يتسمم 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 أيضًا أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النتروجين وثاني أكسيد الكبريت .

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

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

(أ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها .

(ب) الجزيئات التي تحتوي على رابطة ثنائية أو ثلاثية .

(ج) الجزيئات التي تحتوي على النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ As أو الإنثيمون Sb ،

الأكسجين ، الكبريت ، السيلينيوم Se ، والتليريوم Te .

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

كما تبين أيضًا أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذي يحتوي على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثاني كبريتيد الكربون CS₂ وكبريتيد الهيدروجين H₂S وكبريتيد الأكليل والثايول وكذلك ثاني أثل ثنائي الكبريتيد، وتبين أن :

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

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

كما تبين أيضًا أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح العامل الحافز كما في سطح أكسيد الكروم Cr₂ O₃ الذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات .

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

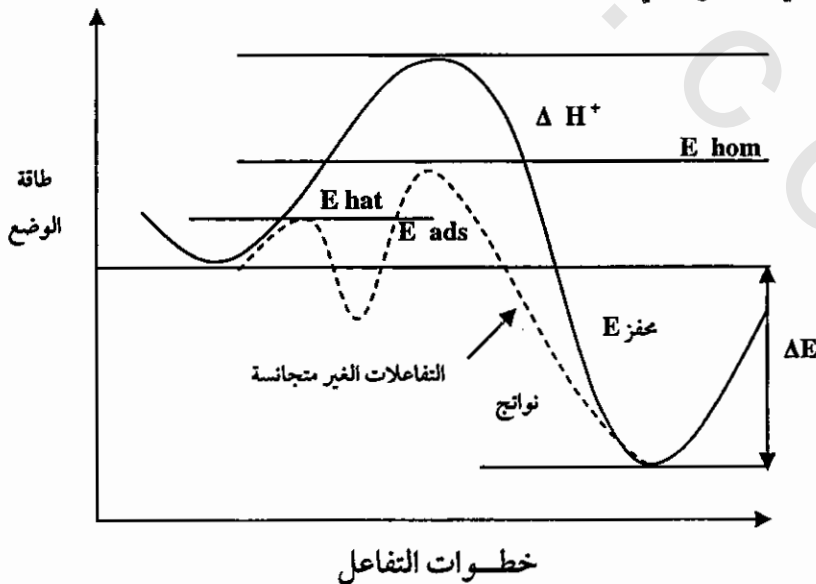
عمليات التنشيط في التفاعلات غير المتجانسة :

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

الفرق	طاقة التنشيط الغير متجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
125	59	184	Pt	$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
79	105	184	Au	$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
124	121	245	Au	$2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$
111	134	245	Pt	$2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$
163	163	326	W	$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$
105	121	326	Mo	$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$
101	125	326	Fe	$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$
129	197	326	OS	$2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$
105	230	335	Pt	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{ H}_2$
188	63	251	Pt	$2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ SO}_3$
159	92	251	Pt	$2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ SO}_3$

ويتضح ذلك أيضًا عند رسم العلامتين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير

متجانسة كما في الشكل التالي :



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

نظريات الحفز :

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

- 1- نظرية المراكب النشطة .
 - 2- نظرية تكوين مركب وسط .
 - 3- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
 - 4- نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
 - 5- النظرية الالكترونية في الحفز غير المتجانس .
- وفيا يلي سنتناول بعض هذه النظريات بالشرح

أولاً : نظرية المراكز النشطة :

ويتركز شرح هذه النظرية في نقطتين :

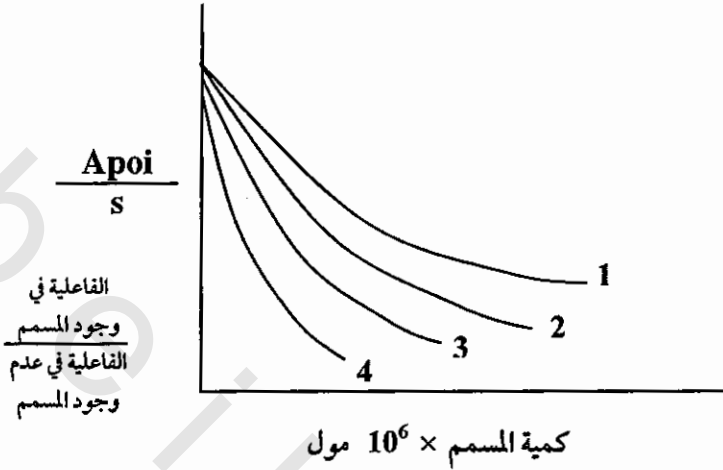
- (أ) تسمم عامل الحفز .
(ب) نظرية تيلور .

(أ) تسمم عامل الحفز :

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

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

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



الفاعلية في
وجود المسمم
الفاعلية في عدم
وجود المسمم

كمية المسمم $\times 10^6$ مول

- 1- منحنى هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاطين باستخدام البريديين كمسمم .
- 2- منحنى هدرجة حمض الكرتونيك بواسطة البلاطين باستخدام أيون السيانو كمسمم .
- 3- منحنى هدرجة حمض الكرتونيك بواسطة البلاطين باستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم .
- 4- منحنى هدرجة حمض الكرتونيك بواسطة البلاطين باستخدام الثيوفين كمسمم .

ويتضح من الشكل السابق إن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزي أي الفاعلية الحفزية بنسبة 70 إلى 80% . وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي إلى حفظ الفاعلية الحفزية . يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه

$$\frac{A_{pois}}{A_o} = 1 - \alpha C \quad \text{ويخضع المنحني السابق إلى المعادلة التالية :}$$

حيث أن : A_{pois} = النشاط الحفزي أي الفاعلية بعد إضافة المسمم .

A_o = النشاط الحفزي أي الفاعلية قبل إضافة المسمم .

α = معامل التسمم .

C = تركيز المسمم أي كميته .

المقارنة بين تأثير المسمم على امتزاز 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 الحفزي . ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون CO كمسمم في تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس . فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل اعتماداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلي :

حجم CO / 100 جم من النحاس بالمسم ²	$\frac{A_{pois}}{A_o} \times 100$ %
0.05	11
0.08	9.3
0.33	8.3
0.69	7.7
1.96	5
9.14	1.3

من ذلك نرى أن 0.05 سم³ CO قد سممت 90% من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح امتزاز إلى حد التشبع بحوالي 10 سم³ من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً ويمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي :

$$90\% \text{ من السطح النشط حفزياً} = \frac{100 \times 3 \text{ سم}^3 \times 0.05}{100 \text{ سم}^3}$$

$$= 0.5\% \text{ من مراكز الأمتزاز النشطة .}$$

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

وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة . ومنها تسمم النيكل كعامل حفز في تفاعل

هدرجة الإثيلين وذلك باستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزيًا تحدث جزء منها بسيط جدًا حوالي 0.1% امتزاز بالمسمم وهو كبريتيد الهيدروجين .

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

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

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

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة :

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

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

ولقد أوضح تيلورز أن اختلاف درجات التشيع يقابلها اختلاف مستويات الفاعلية في البلورة . فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التي تمتلك أقل تكافؤات مشبعة ، إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التي تمتلك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز، وإنما تعزي فقط إلى جزيئات المتبقية والتي لها وضع خاص من ناحية الطاقة، أي أن طاقتها أعلى بها أنه كانت طاقة الجزيء عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .
كما بين تيلورز أن قيم حرارة الامتزاز على الأحرف والزوال في البلورات وأيضاً على حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقي السطح .

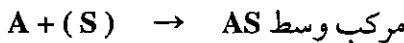
ثانياً :- نظرية تكوين مركب وسط :

وهذه النظرية أساسها العلمي فيما يلي :

- (أ) بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج إلى طاقة عالية لكي تتم .
 - (ب) لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلى المتفاعلات عامل الحفز .
 - (ج) يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطي غير ثابت .
 - (د) هذا المركب الوسطي يدخل في تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .
 - (هـ) يتحرر الحافز مرة أخرى - ويستمر في تفاعله عدة مرات كما سبق .
- ويمكن تفسير ذلك كما يأتي :

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) وهذا التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية . لذلك يضاف إلى المتفاعلات 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 أي :



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



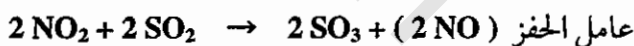
والأمثلة على ذلك كما يلي :

(1) تحضير حمض الكبريتيك :

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

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

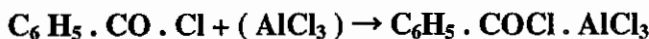
(ب) ثم يتفاعل ثاني أكسيد النتروجين مع ثاني أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :



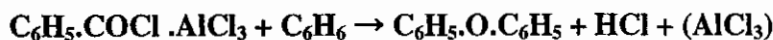
(2) تحضير البنزوفينون :

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

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



مركب وسط عامل الحفز



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

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

ثالثاً - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس :

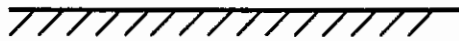
وتطبق هذه النظرية غالبًا في حالة الحفز غير المتجانس، حينما يكون الحافز مادة صلبة والمتفاعلات غازات والأساس العلمي لهذه النظرية يتلخص في نقطتين هما :

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

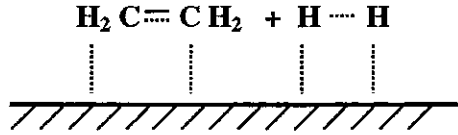
ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإيثيلين :

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

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

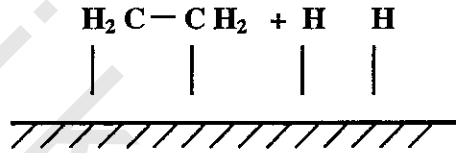


- 2- يبدأ تكوين روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الكربون في جزيء الإيثيلين - وفي نفس الوقت تبدأ الرابطة بأي في جزيء الإيثيلين تنكسر .

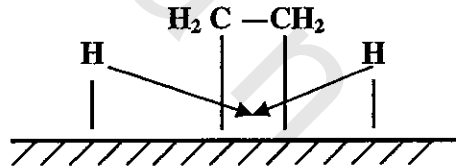


وكذلك تتكون روابط امتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين .

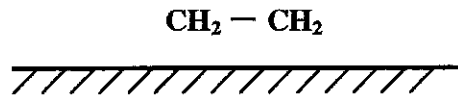
3- تقوي روابط الامتزاز وتتلاشى الرابطة باي في جزئ الإيثيلين وتتلاشى الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط .



4- يهاجم الهيدروجين الذري النشط الإيثيلين ويتكون الإيثان .



5- تتلاشى روابط الامتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .



تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

1- تزداد كفاءة العامل بتجزئته تجزئًا دقيقًا وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح المار .

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

تحضير العامل الحافز :

هناك فوائد تطبيقية كثيرة نتيجة للدراسات التي تتناول طرق تحضير العامل الحافز أو الحفاز ، 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 المخبرية . فالعامل الحافز المستخدم في المختبرات يمتاز عادة بمساحة سطحية صغيرة وبفعالية مساعد قليلة قياسًا بنظيره المستعمل في الصناعة .

ويتأثر العامل الحافز المخبري بسرعة بالشوائب التي تعمل على تقليل وتقليص فعله المساعد 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 المخبري .

أنواع العوامل الحفازة :**النوع الأول :**

الذي يسمى بالعامل الحافز الفلز ، الذي يكون بأشكال مختلفة كأنه يكون شريطًا أو سلكًا من فلز ، أو على هيئة غشاء فلزي رقيق يجري ترسيبه على سطح زجاج أو معدن . وقد يكون العامل الحافز الفلز بحالة عالقة أو غروية . وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئة سبيكة كعامل حافز من النوع الأول .

النوع الثاني :

ويسمى بالعامل الحافز المركب الذي يشتمل إما على مركب واحد أو مركبين أو على عدد من المركبات وقد يكون مقدار أحد المركبين في العامل الحافز المركب ضئيلاً جدًا ومع ذلك فإن هذه النسبة الضئيلة من أحد المركبين تفيد في زيادة وتحسين الفعل المساعد للعامل الحافز المركب .

ويسمى المركب هذا عندئذ بالمركبي **Promoter** . وقد تكون نسبة أحد المركبين في

العامل الحافز المركب كبيرة ويقتصر دوره على تخفيف حدة بعض الخواص غير المرغوبة للعامل الحافز وكذلك العمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل المساعد . يسمى المركب هذا في العامل المساعد المركب بالسند أو الحامل .

العوامل التي تعتمد عليها فاعلية العامل الحافز :

تعتمد فعالية العامل الحافز على جملة عوامل أهمها :

1- التركيب الكيميائي للعامل الحافز .

2- مساحته السطحية .

3- نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه .

4- تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال .

عمليات تحضير العامل الحافز :

عند تحضير العامل الحافز هناك 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 .

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

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

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

وقد وجد أن قابلية رق النحاس على الامتزاز تعتمد على طريقة تحضيره وعلى مدى تعريضه للحرارة . ويمكن تحضير عامل حافز من النحاس بفعالية عالية وذلك بطريقة الأكسدة والاختزال المتعاقبتين للفلز، كما أن العامل المساعد 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 العادية . ويعتمد حجم دقائق الراسب عندئذ على تركيز المحلول الذي يحدث فيه الترسيب ، وعلى سرعة خلط المحاليل في عملية الترسيب بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب يجري تحضير عامل حافز من فلز النحاس باختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس .

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

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

وتحتاج العوامل المساعدة المرقاة إلى عناية أكبر عند التحضير، ولا بد للمادة المرقاة أن تتوزع بصورة منتظمة في العامل المساعد . أما العوامل المساعدة المشتملة على حوامل فإنها

أيضاً تحتاج إلى عناية في عملية التحضير، ولا بد أن يتصف الحامل بمسامية كافية كي لا يعيق مرور الغازات أو الأبخرة والمواد المتفاعلة عموماً خلاله .

سطوح العوامل الحفازة :

حتى يتم الإلمام الدقيق بالعامل الحافز فإنه لا بد من فهم تركيبه الكيميائي وهيكله البلوري وترتيب الذرات الواقعة على سطحه، وكذلك التعرف على المساحة الفعلية لسطحه . كذلك لا بد من الإلمام بعمق البناء الإلكتروني للمواد الصلبة المختلفة التي تستخدم كعوامل مساعدة .

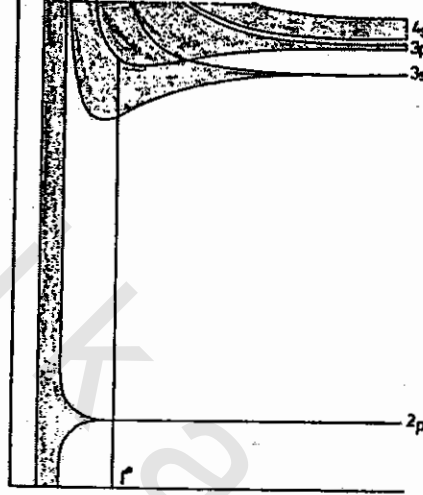
ومن المعروف أن المسافة التي تفصل بين الذرات المتجاورة في فلز صلب تكون صغيرة جداً ولا تزيد كثيراً على قطر الذرة الواحدة . ويسبب مثل هذا التقارب الشديد بين ذرات الفلز الواحد .

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

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

ويبين الشكل التالي حزم الطاقة المختلفة لفلز الصوديوم الصلب . ويلاحظ في الشكل أنه عندما تصبح المسافة بين ذرات الصوديوم المتجاورة بقدر قطر ذرة الصوديوم تقريباً تتحول مستويات 3S الذرية إلى حزمة طاقة 3S . ويحدث نفس الشيء لمستويات 3p التي تتحول في مثل هذه المسافات البينية إلى حزمة 3p . وتتداخل حزمة 3S مع حزمة 3p لتكوين

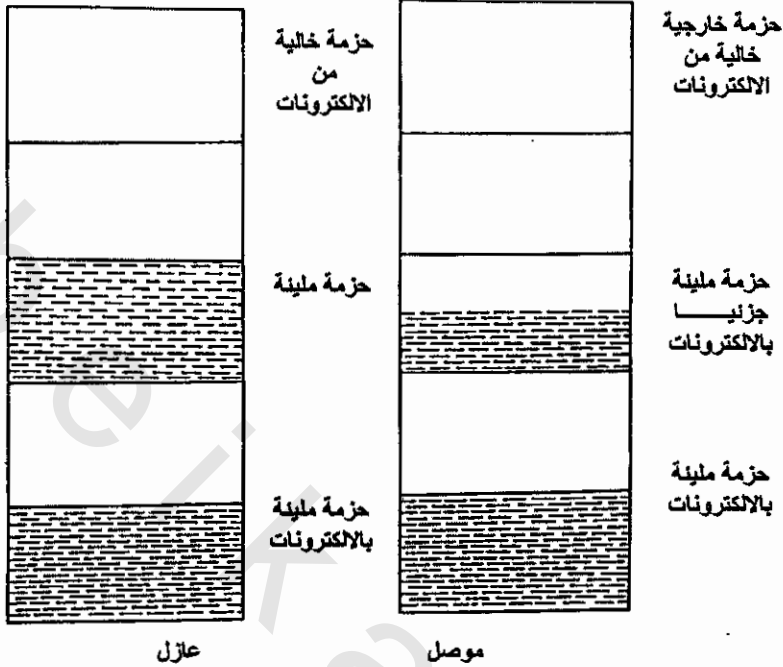
حزمة هجينة (Hybrid Band) تمتد في هيكل الصوديوم الصلب، ويصبح بإمكان الالكترونات الموجودة في حزمة 3s الحركة في مدى الحزمة الهجينة وذلك عند تسليط مجال كهربائي عليها .



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

(1) الموصلات الحفزية :

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



مخطط لحزم الطاقة في الموصلات والعوازل

ولما كانت الحزمة المهجنة غير مشجعة بالإلكترونات فإن الإلكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائي الذي يسلب عليها مسببة ظاهرة التوصيل الكهربائي في هذه الفلزات . وعموماً يقل التوصيل الكهربائي في الموصلات عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية .

(2) المواد العازلة الحفزية :

وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالإلكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كلياً 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 كهربائي عادي على المادة .

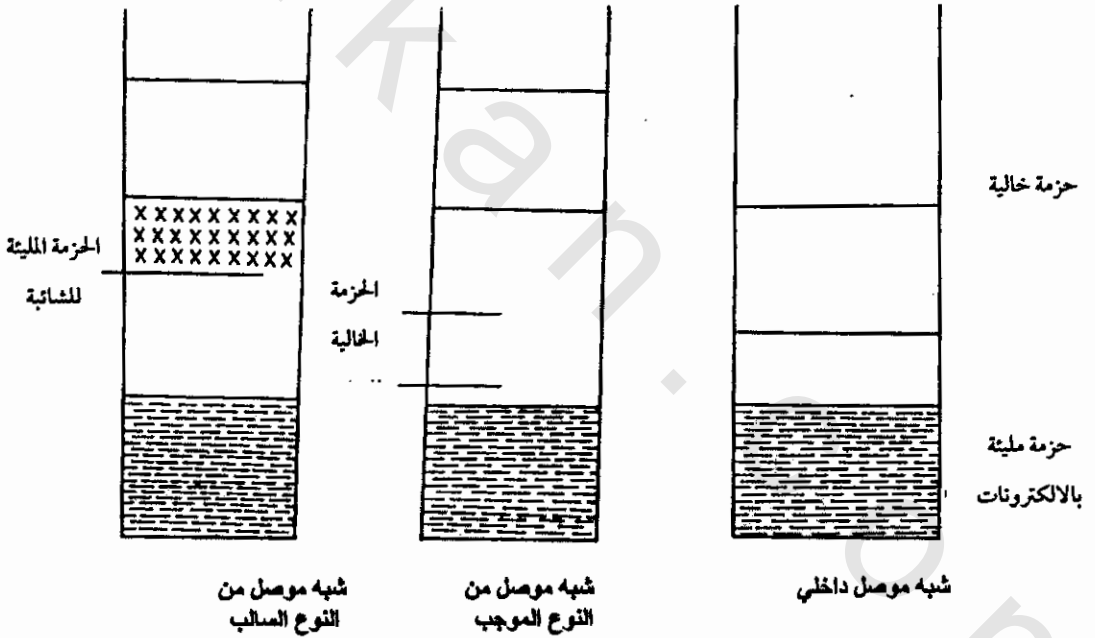
(3) أشباه الموصلات الحفزية :

وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة

والخالية المتجاورتين يكون صغيراً بحيث يسهل انتقال الالكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية بتأثير الحرارة أو الضوء الممتص من قبل المادة

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

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



مخططات تعبر عن أنواع أشباه الموصلات

تأثير الشوائب المضافة :

(أ) تجهيز المادة العازلة بمستوى طاقة خال من الالكترونات، ويكون موقع هذا المستوى قريباً جداً من الحزمة المليئة للمادة العازلة، وبذلك يسهل انتقال الالكترونات من الحزمة

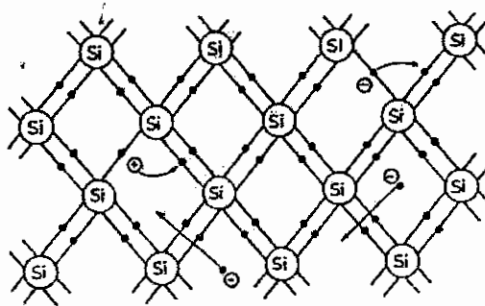
المليئة للمادة إلى المستوى الخالي للمادة الشائبة وذلك عند امتصاص المادة العازلة لمقدار مناسب من الحرارة أو الضوء .

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

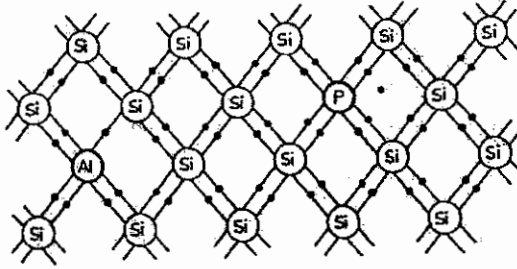
ويتولد من جراء هذه الحركة تيار كهربائي، وتسمى مثل هذه المواد بـ أشباه الموصلات الموجبة حيث يشير الحرف **p** إلى الموجب ومن الأمثلة على هذه المواد الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة شوائب كالألومنيوم أو البورون إليه .

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

ويتولد من انتقال الالكترونات بهذا الشكل . والحركة الموجبة لهذه الالكترونات عند تسليط مجال كهربائي عليها، تيار كهربائي في المادة العازلة وتسمى هذه المواد بـ أشباه الموصلات السالبة حيث يشير الحرف **n** إلى السالب وتظهر خواص كهربائية في الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة الفسفور أو الزرنيخ إليهما كما بالشكل التالي :



التوصيل الكهربائي من جراء حركة الالكترونات والثقوب في السليكون



ادخال ثقبوب في السليكون وذلك باضافة شائبة من المجموعة الثالثة (مثل Al) ،
أو بادخال الكترولونات وذلك باضافة شائبة من المجموعة الخامسة (مثل P)

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

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

دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي :

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

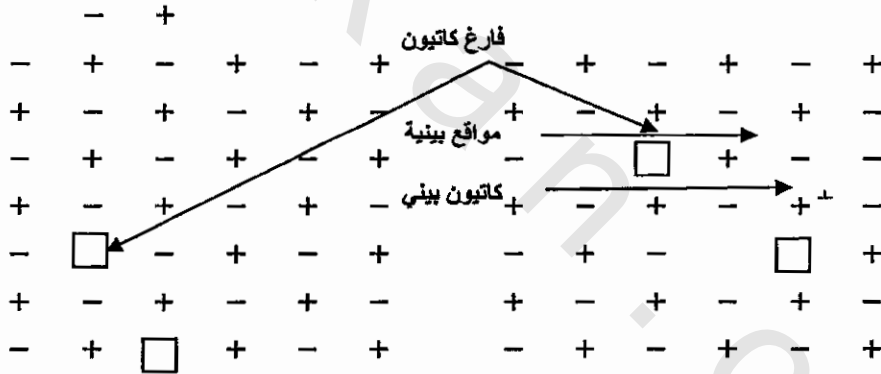
حيث من المتوقع أن تحتل كل ذرة أو أيون في البلورة موقعًا طبيعيًا ضمن الهيكل البلوري للمادة الصلبة وبذلك تكون طاقة الذرة أو الأيون على أقلها. وبارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق تبدأ العيوب البلورية بالظهور والازدياد.

العيوب البلورية في الحالة الصلبة :

أولاً : عيوب فرانكل :

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

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



عيوب شوتكي

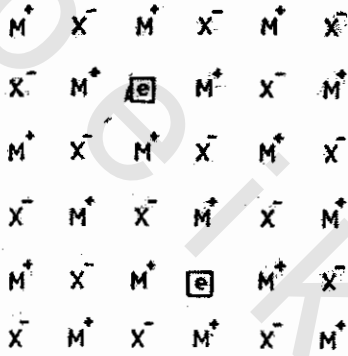
عيوب فرانكل

مخطط لبلورتين أيونيتين تشتملان أما عيوب فرانكل أو عيوب شوتكي

ثانياً : عيوب شوتكي :

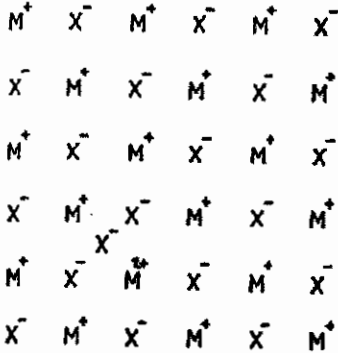
وهذه العيوب خاصة أيضًا بالبلورات الأيونية، حيث تشتمل البلورة الأيونية على فراغات نتيجة انتقال أزواج من الكاتيونات والانيونات من مواقعها الطبيعية ضمن الهيكل البلوري إلى السطوح الداخلية أو الخارجية للبلورة . وتساعد مثل هذه العملية في نقل الكاتيونات والانيونات من باطن البلورة إلى السطح كي تساهم في الفعل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

ثالثاً: وهناك مواد صلبة بلورية تضم زيادة قليلة من الكاتيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الأنيونات الموجودة في البلورة كهربائياً، وتكون هذه الزيادة إما على هيئة كاتيونات بينية أو نتيجة لوجود فراغات أنيونية . ويحدث التعادل الكهربائي في البلورة إما من خلال الكترولونات تتقيد بجوار الكاتيونات البينية أو بواسطة الكترولونات مقيدة بالفراغات الأنيونية كما بالشكل التالي :



(ب) مركب فيه زيادة من الفلز وجود

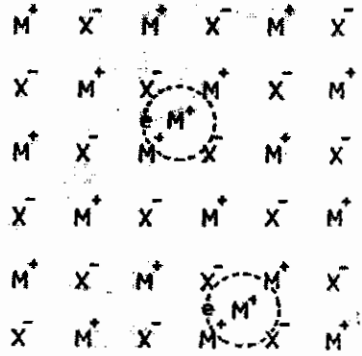
فراغات أنيونية في المركب .



(د) مركب فيه زيادة من المكون X^- السالبة

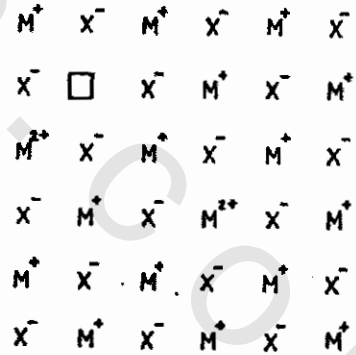
كهربائياً (مثل الهالوجين والأكسجين

والكبريت بسبب وجود أنيونات بينية في المركب .



(أ) مركب فيه زيادة من الفلز

بسبب زيادة من الكيتونية البينية .



(ج) مركب فيه زيادة من X^- بسبب

وجود فراغات كاتيونية فيه .

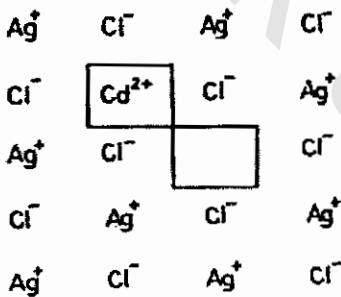
أنهاط من عيوب بلورية . يشير M إلى الفلز و X إلى الفلز و \square إلى فراغ كاتيوني و e^- إلى فراغ أنيوني

يتمسك بالكترون و M^{2+} إلى أيون الفلز الأحادي مع ثقب موجب .

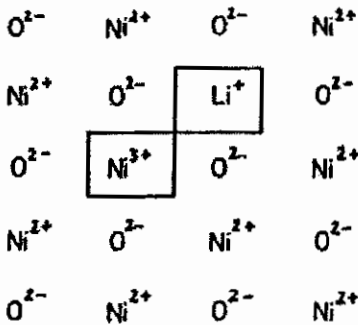
وقد تضم البلورة الأيونية زيادة قليلة من الأيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الكاتيونات كهربائياً . وتكون هذه الزيادة إما على شكل أنيونات بينية أو نتيجة وجود نقص في كمية الكاتيونات البلورية .

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

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



كلوريد الفضة ويمثل فيه أيون الكادميوم
موقعاً طبيعياً في البلورة مع إحداث فراغ
لفرض التعادل الكهربائي .



أكسيد النيكل حيث يحتل أيون الليثيوم
موقعاً طبيعياً مسبباً وجود أيون نيكل
بعده أكبر من الشحنات (Ni³⁺) .

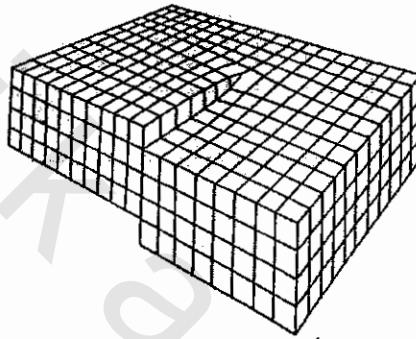
خامساً : تنخلع مجموعة كبيرة من ذرات بلورة ما عن مواقعها الطبيعية عند تعرض البلورة إلى تأثيرات قوة خارجية . وتظهر في البلورة نتيجة لهذه العملية مجموعة من الذرات تمتد

مساءة قصيرة ضمن الهيكل البلوري وينتج عن ذلك تشوه في أبعاد البلورة ومواقع الذرات فيها . والانشلاخ يؤدي عادة إلى ظهور الفراغات والذرات البينية في البلورة . وهناك نوعان من الانشلاخ :

(أ) الانشلاخ اللولبي :

وينتج عن حركة جزء من البلورة مسافة معينة قياسًا بالجزء الأخر من الهيكل البلوري

كما بالشكل التالي :

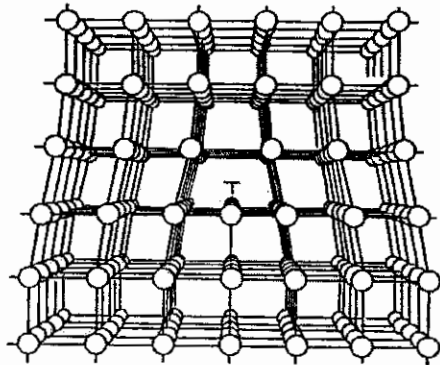


مخطط لانشلاخ لولبي في بلورة صلبة

(ب) انشلاخ الحافة :

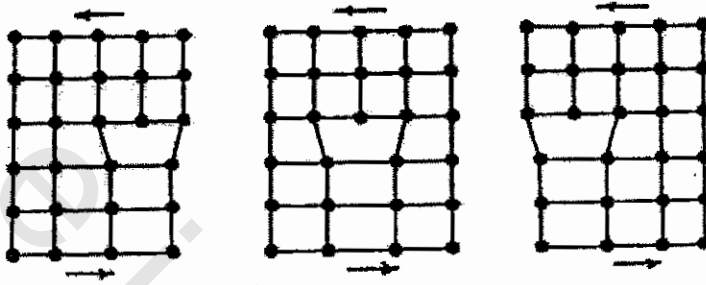
وتشتمل البلورة عندئذ على زيادة نصف مستوى من الذرات البلورية ضمن هيكل

البلورة كما بالشكل التالي :

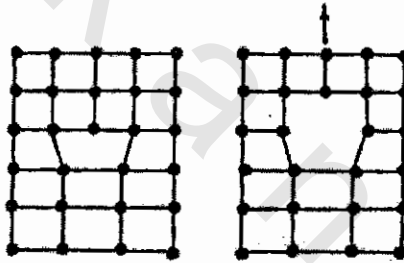


مخطط لانشلاخ الحافة في بلورة صلبة

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



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



(ب) تكوين أو استهلاك ذرات بينية أو فراغات نتيجة تسلق انخلاع الحافة

والمواد الصلبة من النوعين المشار إليهما في الفقرتين ثالثًا ورابعًا سابقًا تكون عادة أشباه موصلات حيث 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 تمثل مستويات الشوائب مما يجعل هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة (p-type) .

وتتميز العوامل المساعدة الفعالة بوجود عيوب بلورية في هيكلها البلورية وتلعب هذه العيوب البلورية دورًا مهمًا في فعلها المساعد . وخاصة تلك العوامل المساعدة المحضرة باختزال الأكاسيد الفلزية أو الكبريتيدات الفلزية أو بعض الأملاح الفلزية . ويتحول الكاتيون الفلزي بنتيجة الاختزال إلى حالة تأكسد أدنى .

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

الأسئلة

- 1- أكتب مذكرات وافية عن :
عملية الحفز - عامل الحفز - الحفز المتجانس - الحفز غير المتجانس
- 2- إشرح الخصائص العامة للحفازات ؟
- 3- تكلم عن تحضير عامل الحفز ؟
- 4- إشرح التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية ؟
- 5- وضح بالمعادلات الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية المتجانسة ؟
- 6- إشرح بالتفصيل عملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين ؟
- 7- بين ميكانيكية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات ؟
- 8- أكتب مذكرات عن :
(أ) الحفز الحامضي والقاعدي .
(ب) الحفز الحامضي والقاعدي النوعي .
(ج) الحفز الحامضي والقاعدي العام .
- 9- وضح ميكانيكية التفاعل الحفزي المتجانس وهو تفاعل تكثيف الدول ؟
- 10- إشرح ماذا يحدث عند تفاعل الأستون واليود في وجود عامل حفاز متجانس ؟
- 11- أكتب ما تعرفه عن :
(أ) الفه عامل الحفز غير المتجانس .
(ب) إسترجاع عامل الحفز .
(ج) الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره .
(د) ظاهرة تسمم العامل الحفز .
- 12- إشرح العلاقة بين تركيب العامل المسمم والنشاط الحفزي ؟
- 13- تكلم بالتفصيل عن ما يأتي :
(أ) نظرية المراكز النشطة .
(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة .
(ج) نظرية تكوين مركب وسط .
(د) النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .