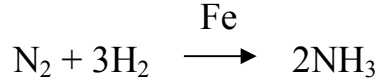


(5.4) التحفيز

المحفز هو المادة التي تغير سرعة التفاعل الكيميائي دون أن يطرأ عليها تغير كيميائي ويمكن استعادتها عند نهاية التفاعل والأمثلة على هذا الموضوع كثيرة جداً، مثلاً طريقة هابر في صناعة الامونيا، يعمل الحديد كعامل مساعد .



المميزات العامة للتفاعلات المحفزة

بالرغم من وجود أنواع مختلفة من التفاعلات المحفزة ووجود فوارق متعددة . لكن تظهر الخصائص الآتية:

- (1) يبقى العامل المساعد غير متغير بمكوناته الكيميائية عند نهاية التفاعل .
- (2) تلزم كمية قليلة من العامل المساعد لإحداث التفاعل .
- (3) لا يغير العامل المساعد الموقع النهائي للاتزان في التفاعل العكسي وعندئذ لا تتغير قيمة ثابت الاتزان .
- (4) إن العامل المساعد لا يستطيع أن يجعل التفاعل يبدأ، لكن يستطيع أن يغير من سرعة التفاعل التي تكون قد بدأت أصلاً .
- (5) العامل المساعد يكون متخصصاً: في عمله مثلاً، MnO_2 يحفز تفكك كلورات البوتاسيوم وكذلك الأنزيمات أيضاً "متخصصة في عملها . وعليه يجب اختيار العامل المساعد المناسب للتفاعل المعني وهذا يتم بعد تجارب عديدة .
- (6) للعامل المساعد درجة حرارة مثلى وهي تلك الدرجة الحرارية التي يكون عندها العامل المساعد أكثر فاعلية .
- (7) يسمى العامل المساعد بوجود مقادير قليلة من مواد معينة تدعى بمعطلات المادة المحفزة (catalytic poisons) .
- (8) إن فعالية العامل المساعد تعزز بوجود مادة تعرف بالمحفز (معزز المادة المحفزة) promoter مثلاً، في عملية هابر لصناعة الامونيا، يستعمل الموليبيديوم معززاً للمادة المحفزة كعامل مساعد جديد .

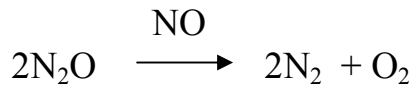
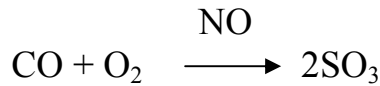
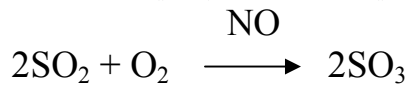
أنواع التحفيز

بصورة عامة هناك نوعان من التحفيز (i) تحفيز متجانس (ii) تحفيز غير متجانس

Homogeneous Catalysis

(1) التحفيز المتجانس

يكون طور المادة المحفزة مماثل لطور المواد المتفاعلة وقد يكون ذلك الطور غازياً أو سائلاً . ومن الأمثلة الشائعة للتحفيز المتجانس في الطور الغازي هي



هناك أمثلة متعددة للتحفيز المتجانس في المحلول الأكثر شيوعاً هي تلك التي تحفز بايونات الهيدروجين والهيدروكسيل وعل العموم تكون مشمولة تحت عنوان تحفيز الحامض- القاعدة . فمثلاً ايونات الهيدروجين تحفز تفاعلات تحلل الاسترات والسكرورز . ومن الأمثلة على التفاعلات المحفزة بايونات الهيدروكسيل تحول الأستون إلى ثنائي أستون الكحول .

Heterogeneous catalysis

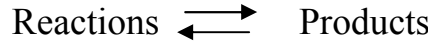
(2) التحفيز غير المتجانس

في هذا النوع يشكل العامل المساعد الطور المنفصل عن التفاعلات والعامل المساعد عموما يكون صلب وتكون المواد المتفاعلة غالبا غازات وأحيانا سوائل أن العوامل المساعدة المستخدمة دوما هي الفلزات مثل البلاتين والنيكل والنحاس والحديد وأحيانا أكاسيد الفلزات مثل اوكسيد الألمنيوم ، اوكسيد التيتانيوم ،أوكسيد الموليبيدوم الخ تستخدم هذه العوامل المساعدة في حالة مسحوق ناعم جدا وذلك لكي تعطي اكبر مساحة سطحية في التحفيز غير المتجانس ، هناك تفاعلات متعددة لها أهمية تجارية مثل طريقة هابر لتصنيع الامونيا وبيئية إذ تستخدم في إزالة الملوثات من المياه .

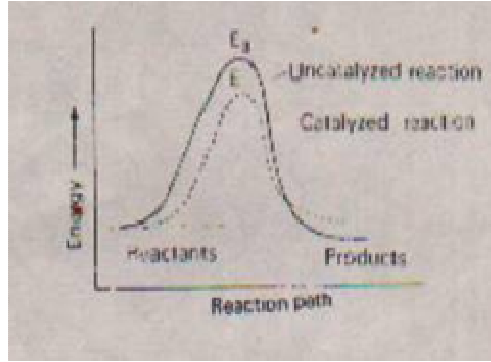
Theories of Catalysis

نظريات التحفيز

يمكن توضيح فعل العامل المساعد على الوجه الآتي :
لنأخذ التفاعل الآتي



طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز (E_a) والمبينة بالمنحنى الغامق في الرسم البياني أدناه، الشكل (7.4). عند إضافة العامل المساعد يخفض ارتفاع الحد الفاصل للطاقة (energy barrier) ويزداد عدد الجزيئات المتفاعلة التي تخترق الحد الفاصل للطاقة الجديد E كما هو مبين بالمنحنى المنقط وبالتالي تزداد سرعة التفاعل .

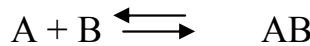


شكل (7.4) طاقة التنشيط للتفاعل المحفز وغير المحفز

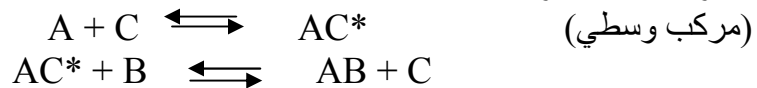
إن أهم ميكانيكيتين مقترحتين لتوضيح التفاعلات التحفيزية هما تكوين المركب الوسيط ونظرية الامتزاز.

(1) نظرية تكوين المركب الوسيط

وفقاً لهذه النظرية، يجب أن يدخل العامل المساعد باتحاد كيميائي مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة مكونا المركب الوسيط أو المادة المتأثرة بالإنزيم (معقد العامل المساعد) بعدئذ يتحلل أو يتحد مع احد المواد المتفاعلة ليكون الناتج ويتم استرجاع العامل المساعد مرة ثانية. لنأخذ التفاعل المتضمن اتحاد المواد المتفاعلة A, B لإعطاء الناتج AB أي ،

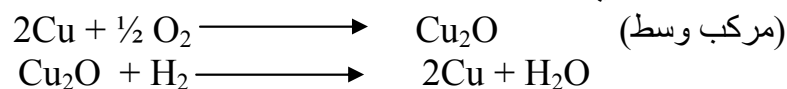


التفاعل سيكون بطيئاً في غياب العامل المساعد، بإضافة مقدار صغير من العامل المساعد C يسير التفاعل بالمراحل الآتية:-



المركب الوسط *AC يساعد التفاعل للمضي بطاقة تنشيط واطئة مما يجعل سرعة التفاعل الكيميائي .

إن الدور الذي يلعبه النحاس كمحفز في تكوين الماء من اتحاد الهيدروجين والأوكسجين يمكن أن يرمز إليه بصيغة المعادلات الآتية :-



(2) نظرية الامتزاز (حركية التفاعلات غير المتجانسة)

يعد الامتزاز إحدى الطرائق المستعملة في معالجة المياه الصناعية وخصوصا الجزيئات العضوية والمركبات السامة والاصباغ التي لا يمكن فصلها بطرائق التنقية كالترشيح والتعقيم وغيرها. ويحصل الامتزاز Adsorption على السطوح ذات الصفات المسامية كالكربون المنشط والزيولايت وأوكسيد الألمنيوم والفحم الحيواني وهلام السليكا بسبب قوة التجاذب بين الذرات أو الجزيئات الممتزة الموجودة على السطح ويمكن تعريف الامتزاز بأنه عملية ارتباط الجزيئات أو الذرات أو الأيونات من الحالة الغازية أو السائلة على السطوح الصلبة وتدعى المادة التي يحدث لها الامتزاز بالمادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الذي يحدث عليه الامتزاز بالسطح الماز (Adsorbent). بعبارة أخرى الامتزاز هو عملية انتقال الدقائق الذائبة في المحلول إلى سطح مادة مازة صلبة.

العملية المعاكسة للامتزاز تسمى بالابتزاز (Desorption) وهي عبارة عن عملية انفصال الجزيئات أو الذرات أو الأيونات الممتزة على السطح الماز ، وهي تتطلب إرجاع الطاقة المتحررة إلى النظام. ويتسبب من حصول عملية الامتزاز عادة نقصان في طاقة جيبس (ΔG) للسطح أي أن عملية الامتزاز تلقائية التي يرافقها تناقص في الانتروبي (ΔS) لان الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بالسطح وبذلك تفقد بعضاً من عشوائيتها وتنظم أكثر ويترتب عن نقصان كل من طاقة جيبس والانتروبي في وقت واحد تناقص الانتالبي (ΔH) بحسب العلاقة الآتية :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

عملية الامتزاز قد تكون باعثة للحرارة وفي بعض انواع الامتزاز تكون العملية ماصة للحرارة وهذا ما أثبت في بعض الدراسات.

يمكن تصنيف الامتزاز استنادا إلى نوع الارتباط بين الدقائق الممتزة على سطح المادة إلى نوعين وهما الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

الامتزاز الفيزيائي : يعرف بامتزاز فاندرفالز وفيه ترتبط الجزيئة الممتزة بالسطح بواسطة قوة ضعيفة وهو لا يمتاز بأي خصوصية ويميل إلى الحدوث في درجات حرارية تقل أو تقترب من درجة غليان المادة الممتزة ، وان حرارة الامتزاز الفيزيائي (الطبيعي) هي عادة مشابهة لحرارة التكثيف ولا تحتاج إلى طاقة تنشيط وهي عملية عكسية ويكون الامتزاز فيه بسمك عدة طبقات، وتكون السطوح التي يتم عليها هذا النوع من الامتزاز خاملة في عملية الامتزاز ويمتاز هذا النوع أيضا بقلّة حرارة الامتزاز فيه والتي تقدر (25 KJ /mol).

الامتزاز الكيميائي : يعد الامتزاز الكيميائي الخطوة الأولى في التفاعل الكيميائي ، إذ يمتاز بالخصوصية ويحتاج إلى طاقة تنشيط ويسير الامتزاز بسرعة واطئة والتفاعل غير عكسي ويمتاز بوجود أواصر كيميائية قوية عادة في درجات حرارية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة (في الحالة الغازية) وتقدر حرارته (85 KJ /mol)، كما أن السطوح التي يتم عليها الامتزاز من هذا النوع تكون فعالة ونشطة في عملية الامتزاز.

هناك جملة من العوامل المؤثرة في الامتزاز منها (طبيعة المادتين الممتزة والماز، تأثير كل من المذيب ودرجة الحرارة والذالة الحامضية).

ولكي تبحث حركية التفاعلات غير المتجانسة يستعان بتفاعلات غازية على سطوح مواد صلبة. بافتراض تفاعلا أحادي الجزيئة يشتمل على امتزاز جزيئات المادة A على سطح صلب في درجة حرارة معينة. تتوقف سرعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة على كسر السطح المغطى بالمادة A ويرمز إليه θ_A ، ويتوقف هذا الكسر على ضغط الغاز P_A في الحالة الغازية، أي أن:-

$$- \frac{d P_A}{d t} = k \theta_A \quad (43.4)$$

حيث أن k ثابت التناسب. وقد وجد العالم الكيميائي لنكامير أن كسر السطح المغطى بجزيئات المادة A يعتمد على ضغط الغاز P_A بموجب العلاقة :-

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (44.4)$$

b_A هو ثابت توازن لعملتي الامتزاز والابتزاز. وبتعويض قيمة θ_A من المعادلة (44.4) في المعادلة (43.4) نحصل على :

$$\frac{d P_A}{d t} = \frac{k b_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (45.4)$$

وعندما يكون المقدار $b_A P_A$ صغيرا لاسيما في الضغوط الواطئة، فإن :-

$$- \frac{d P_A}{d t} = k b_A P_A = k' P_A \quad (64.4)$$

حيث $k' = k b_A$ ، وعليه يبدو التفاعل من المرتبة الأولى
أما في الضغوط العالية، حيث $b_A P_A \gg 1$ ، فإن المعادلة (45.4) تصبح :-

$$- \frac{d P_A}{d t} = \frac{k b_A P_A}{b_A P_A} = k = \text{constant} \quad (47.4)$$

وسرعة التفاعل هنا لا تعتمد على تركيز المادة A ، أي أن التفاعل يصبح من المرتبة صفر. ولما كان b_A يعبر عن ثابت اتزان، لذا يصح كتابة :-

$$b_A = \exp (- \Delta G_{a,A} / RT) \quad (48.4)$$

حيث أن $\Delta G_{a,A}$ التغير في الطاقة الحرة لعملية الامتزاز ، وكذلك فإن :-

$$b_A = \exp (\Delta S_{a,A} / R) \exp (- \Delta H_{a,A} / RT) \quad (49.4)$$

حيث $\Delta S_{a,A}$ و $\Delta H_{a,A}$ تغير الانتروبي وتغير الانثاليبي (أو حرارة الامتزاز) المصاحبين لعملية الامتزاز. ولما كان $k' = k b_A$ لذلك نحصل على

$$k' = k \exp (\Delta S_{a,A} / R) \exp (- \Delta H_{a,A} / RT) \quad (50.4)$$

وباعتبار k ثابت سرعته وعند الاستعانة بمعادلة أرينيوس يستحصل على :-

$$k' = A_T \exp (-E_T / RT) \exp (\Delta S_{a,A} / R) \exp (- \Delta H_{a,A} / RT) \quad (51.4)$$

حيث A_T عامل التردد الحقيقي و E_T طاقة التنشيط الحقيقية للامتزاز .
وبما أن k' نفسه يعبر عن ثابت سرعة ، فان :-

$$k' = A_y \exp (-E_y / RT) \quad (52.4)$$

باعتبار A_y عامل التردد الظاهري و E_y طاقة التنشيط الظاهرية .
وبمقارنة المعادلتين (51.4) و (52.4) يستنتج :-

$$E_y = E_T + \Delta H_{a,A} \quad (53.4)$$

وتبين هذه العلاقة أن طاقة التنشيط الظاهرية أكبر من طاقة التنشيط الحقيقية بمقدار يساوي حرارة الامتزاز . فإذا تم التحكم في ظروف الامتزاز بحيث كان $\theta_A = 1$ وان الابتزاز صغير جدا قياسا بالامتزاز يصبح $E_y = E_T$.

وقد يشتمل التفاعل غير المتجانس على امتزاز جزيئين إحداهما A والأخرى B ، بصورة متجاورة على سطح المادة الصلبة، ويتم بعد ذلك التفاعل بين الجزيئين المتجاورتين لتكوين ناتج التفاعل الذي لا يلبث أن يغادر السطح . وتستعمل في هذه الحالة تعبيران أحدهما θ_A وهو يمثل كسر الجزيئات من نوع A التي تغطي السطح، و θ_B كسر الجزيئات B التي تغطي السطح، حيث :-

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (54.4)$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (55.4)$$

وتعتمد سرعة التفاعل بين A و b على عدد الأزواج غير المتشابهة المتجاورة ، أي على θ_A و θ_B ، فتكون :-

$$- \frac{d P_A}{dt} = k \theta_A \theta_B = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (56.4)$$

إذن هنالك حالات مختلفة :-

(1) عندما تعاني A و B امتزازا على السطح يصبح بالإمكان إهمال المقام في المعادلة (56.4) فيصبح :-

$$- \frac{d P_A}{d t} = k b_A b_B P_A P_B = k' P_A P_B \quad (57.4)$$

فالتفاعل يبدو من المرتبة الثانية ، والمرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين .

(2) عندما تكون المادة A ضعيفة الامتزاز ، تصبح سرعة التفاعل كما في :-

$$- \frac{d P_A}{d t} = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (58.4)$$

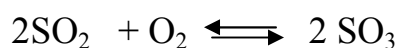
وعندما تكون المادة B شديدة الامتزاز ، يصبح بالإمكان إهمال الواحد الصحيح لذا تصبح العلاقة كما في :-

$$- \frac{d P_A}{d t} = \frac{k b_A b_B P_A P_B}{b_B^2 P_B^2} = \frac{K b_A P_A}{b_B P_B}$$

أو أن :-

$$= k' (P_A / P_B) \quad (59.4)$$

والتفاعل يكون من المرتبة الأولى بالنسبة للمادة A ومن المرتبة الأولى السالبة بالنسبة للمادة B ، أي أن المادة B تعيق سرعة التفاعل لان زيادة ضغط هذه المادة تقلل السرعة .
(3) وتحصل حالات معقدة إذا تباينت قوة الامتزاز بالنسبة للمواد المتفاعلة ، عند تحضير SO₃ وفق التفاعل :-



وجد أن سرعة التفاعل تتبع المعادلة :-

$$\frac{d [SO_3]}{d t} = k \frac{[O_2]}{[SO_3]^{1/2}}$$

وبوجود زيادة من ثنائي أكسيد الكبريت ، تخضع للعلاقة :-

$$\frac{d [SO_3]}{d t} = k \frac{[SO_2]}{[SO_3]^{1/2}}$$