كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : التاسعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

د: مروة رباح

الفصل الخامس

تعاريف ومفاهيم أساسية في الحفز

Definitions and Basic Information in Catalysis

الوسيط هو المادة التي تسرع أو تبطيء سرعة التفاعل الكيميائي دون أن يستهلك في التفاعل. أدخل برسيليوس (Berzelius) عام 1836 تعبيري الوساطة والوسيط، وعرّف اوستفالد (Ostvald) عام 1895 "الوسيط بأنّه المادة التي تغيّر من سرعة التفاعل دون أن تؤثر على طاقية (أو ترموديناميكية) التفاعل، وتسمى العملية بالوساطة".

1-5: أنواع الوساطة: Type of catalysis

تقسم التفاعلات الوسيطية عموماً إلى ثلاثة أنواع رئيسة وهي المتجانسة وغير المتجانسة والأنزيمية، بالإضافة إلى أنواع أخرى وهي كما يلي:

أ- **الوساطة المتجانسة (Homogeneous catalysis):** عندما تكون المواد المتفاعلة والوسيط من الطور ذاته (صلب، سائل، غاز)، ومن الأمثلة على ذلك نذكر الآتي:

- عملية الغرفة الرصاصية:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{NO_{(g)}} 2SO_{3(g)}$$

- حلمهة الاستيرات في وسط حمضي:

$$CH_3COOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{HCl_{(l)}} CH_3COOH_{(l)} + C_{32}H_5OH_{(l)}$$

- حلمهة محلول السكاروز في وسط حمضي:

$$\underset{\text{محلول السكاروز}}{C_{12}H_{22}O_{11(l)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H_2SO_{4(l)}} \underset{\text{محلول غلوكوز}}{C_6H_{12}O_{6(l)}} + \underset{\text{محلول فراكتوز}}{C_6H_{12}O_{6(l)}}$$

ب- **الوساطة غير المتجانسة (Heterogeneous catalysis):** عندما تكون المواد المتفاعلة والوسيط من اطوار مختلفة، ومن الأمثلة على ذلك نذكر ما يلي:

- عملية التماس في صناعة حمض الكبريت:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_{5(S)}\ or Pt_{(S)}} 2SO_{3(g)}$$

- عملية هابر في اصطناع النشادر:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \xrightarrow{Fe_{(S)}} 2NH_{3(g)}$$

- عملية اوستوالد في اصطناع حمض الآزوت:

$$4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \xrightarrow{Pt_{(S)}} 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

ج- الوساطة الموجبة (Positive catalysis): عندما تزداد سرعة التفاعل بوجود الوسيط يدعى الوسيط عندئذٍ بالوسيط الموجب أو **الحفاز**، والعملية بالوساطة الإيجابية أو **الحفز**، ونذكر من الأمثلة على ذلك ما يلي:

- تفكك الكلورات:

$$2KClO_{2(s)} \xrightarrow{MnO_{2(s)},270^oC} 2KCl_{(s)} + 3O_{2(g)}$$

- أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{V_2O_{5(S)}\ or Pt_{(S)}} 2SO_{3(g)}$$

- عملية ديكون Decon:

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{CuCl_{2(s)},450^oC} 2Cl_{2(s)} + 2H_2O_{(g)}$$

هـ- الوساطة السالبة (Negative catalysis): هناك حالات معيّنة تلاحظ في بعض التفاعلات، إذ عند إضافة مادة (وسيط) إلى مزيج التفاعل فإنّ سرعة التفاعل تتناقص، أي يبطأ التفاعل، يدعى الوسيط عندئذٍ بالوسيط السالب أو **الكابح**، والعملية بالوساطة السالبة أو **الكبح**، ونذكر من الأمثلة على ذلك التفاعلات التالية:

-أكسدة كبريتيت الصوديوم بوجود غول:

$$2Na_2SO_{3(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{Alcohol} 2Na_2SO_{4(s)}$$

-أكسدة البنزالدهيد بوجود ثنائي فنيل أمين:

$$2C_6H_5CHO_{(l)} + O_{2(g)} \xrightarrow{Diphenelamine(l)} 2C_6H_5COOH_{(l)}$$

و- الحفز الذاتي (Auto-catalysis): يحدث في بعض التفاعلات أنّ أحد نواتج التفاعل تعمل كحفازٍ للتفاعل، ففي البداية يكون التفاعل بطيئاً ولكن حالما يتشكل الناتج تزداد سرعة التفاعل، تدعى هذه التفاعلات بذاتية الحفز، ونذكر منها:

- تفاعل حمض الحماض مع برمنغنات البوتاسيوم المحمضة حيث تكون السرعة في البداية بطيئة جداً ولكنها تزداد باستمرار بتقدم التفاعل، وهذا التسارع يعود إلى وجود Mn^{2+} التي تتشكل أثناء سير التفاعل لذلك تدعى Mn^{2+} بالحفاز الذاتي.

$$2H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

- كذلك عند صب حمض الآزوت على النحاس يكون التفاعل في البداية بطيئاً جداً ولكن بالتدريج تزداد سرعة التفاعل نتيجة تشكل حمض الآزوتي أثناء سير التفاعل وهو يعمل كحفاز ذاتي.

ز- الوساطة المحرضّة (Induced catalysis): عندما يؤثر تفاعل في سرعة تفاعل آخر والذي لا يحدث عند الشروط المعتبرة، تدعى الظاهرة بالحفز المحرّض، ونكر من الأمثلة على ذلك ما يلي:

* لا يتأكسد محلول زرنيخيت الصوديوم بالهواء، ولكن إذا مُرر الأكسجين خلال مزيج زرنيخيت الصوديوم وكبريتيت الصوديوم فإنّ كلا التفاعلين يحدثان وتتأكسد كلتا المادتين، أي أنّ أكسدة كبريتيت الصوديوم يحرّض أكسد زرنيخيت الصوديوم.

* يكون ارجاع $HgCl_2$ بحمض الحماض بطيئاً جداً، ولكن برمنغنات البوتاسيوم تحرضه مباشرةً مع حمض الحماض، وهكذا إذا أضيف حمض الحماض إلى مزيج برمنغنات البوتاسيوم وكلوريد الزئبق فإنّ كليهما يتحرضان مباشرةً، أي إنّ ارجاع $KMnO_4$ يحرّض ارجاع $HgCl_2$.

ح- الحفز حمض- أساس (Acid-base catalysis): تبعاً **لأرينيوس واوستوالد** فإنّ الشوارد H^+ وOH^- تعملان كحفازات، كما في الأمثلة التالية:

- حلمهة الاسترات:

$$CH_3COOC_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H^+ \text{ or } OH^-} CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)}$$

- تحوّل سكر القصب:

$$C_{12}H_{22}O_{11(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{H+(l)} C_6H_{12}O_{6(l)} + C_6H_{12}O_{6(l)}$$

محلول السكاروز محلول غلوكوز محلول فراكتوز

- تحوّل الأسيتون إلى ثنائي الأسيتون الغولي:

$$CH_3COCH_{3(l)} + CH_3COCH_{3(l)} \xrightarrow{OH^-} CH_3COCH_2C(CH_3)OH_{(l)}$$

ط- **الحفز الانزيمي (Enzymatic catalysis)**: الانزيمات مركبات نتروجينية معقدة، مشتقة من حموض أمينو، وحقيقة هي جزيئات بروتونية مرتفعة الكتلة الجزيئية.

- تحفز الانزيمات الكثير من التفاعلات وخاصة في العمليات الحيوية.
- تحدث كثيراً من التفاعلات في الأجسام الحية والنباتية وهذه التفاعلات تُحفز بالانزيمات. لذلك تدعى الانزيمات بالحفازات حيوي كيميائي والعملية بالحفز الحيوي الكيميائي (bio-chemical catalysis).
- انزيم نيتروجيناز الموجود في البكتريا وفي عقد الجذور النباتية مثل الفول والحبوب يُحفِز تحوّل النتروجين الجوي إلى الأمونيا.
- يقوم انزيم كربونيك انهيدراز في جسم الانسان بتحفيز التفاعل بين CO_2 والماء:

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)}$$

يحدث التفاعل المباشر بأخذ الدم CO_2 في الأنسجة، ويحدث التفاعل العكسي عندما يحرر الدم CO_2 في الرئة.

- في صناعة الايتانول:

$$\underset{\text{محلول السكاروز}}{C_{12}H_{22}O_{11(l)}} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{Invertase} \underset{\text{محلول غلوكوز}}{C_6H_{12}O_{6(l)}} + \underset{\text{محلول فراكتوز}}{C_6H_{12}O_{6(l)}}$$

$$C_6H_{12}O_{6(l)} \xrightarrow{Zymase} 2C_2H_5OH_{(l)} + 2CO_{2(l)}$$

$$Strach_{(l)} \xrightarrow{Diastase} Maltose_{(l)} \xrightarrow{Maltase} C_6H_{12}O_{6(l)} \xrightarrow{Zymase} \text{Alcohol}$$

2-5: مميّزات الحفز:

يمتاز الحفاز بعدة مُميزات هامة نذكر منها ما يلي:

1- لا تتغيّر كتلة الحفاز ولا تركيبه الكيميائي في نهاية التفاعل.

2- إنّ كمية صغيرة من الحفاز تكون كافية لتحفيز معظم التفاعلات، فمثلاً عند تفكك الماء الأكسيجيني فإنّ 1 g من البلاتين الغروي تكفي لتحفيز 10^8 L من الماء الأكسيجيني. وفي تفاعل فريدل كرافت يتطلب كمية كبيرة من $AlCl_3$ اللا مائي وبحدود 30% من الكتلة الكلية:

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5C_2H_5 + HCl$$

3- لا يستطيع الحفاز أن يبدأ التفاعل، إذ إنّ مهمته تقتصر على تغيير سرعة التفاعل وليس جعله يبدأ.

4- الحفاز عموماً خاص بطبيعة التفاعل، أي يتمتع بالخصوصية من أجل تفاعل معيّن، فمادة يمكن أن تُحفز تفاعلٍ معيّن لكنه يفشل في تحفيز تفاعل آخر. وحفازات مختلفة للمواد المتفاعلة

ذاتها يمكن أن تعطي نواتج مختلفة، فمثلاً تفكك HCOOH يمكن أن يعطي نواتج مختلفة تبعاً للحفاز المستخدم:

$$HCOOH_{(l)} \xrightarrow{Cu} CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

$$HCOOH_{(l)} \xrightarrow{Al_2O_3} CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

والايتانول يعطي نواتج مختلفة كثيراً تبعاً للحفاز المستخدم كما يلي:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{\gamma-Al_2O_3;350^oC} C_2H_4 + H_2O$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{\gamma-Al_2O_3;250^oC} (C_2H_5)_2O + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Cu;200^oC} CH_3CHO + H_2$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{Na} C_4H_9OH + H_2O$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{ZnO} CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{active-Cu} CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$$

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{active-Cu} CH_3COCH_3 + 3H_2 + CO$$

تؤكد هذه الأمثلة أنّ الحفاز يتمتع بالخصوصية وينتقي فعله الحفزي.

5- لا يغيّر الحفاز من وضع التوازن، إذ إنّ الحفاز يُحفز التفاعل المباشر والتفاعل العكسي إلى المدى ذاته، ومن ثم لا يغيّر من قيمة ثابت التوازن، وإنما وظيفته جعل زمن بلوغ التوازن أقل. ولا يغيّر من ترموديناميكية التفاعل إذ يدخل مع المواد المتفاعل ويخرج مع النواتج وتغيّر التوابع الترموديناميكية جميعها للتفاعلات هي:

$$\Delta G = \sum G_P - \sum G_R$$

$$\Delta G^o = -RT ln\, K_C$$

6- المُرقيات (المُعززات) الحفزية (Promoters): هناك مواد لا تكون حفازات بحد ذاتها ولكن عند إضافتها بكميات صغيرة مع الحفازات تزيد بشكل واضح مردود التفاعل، تدعى المواد المضافة بالمُعززات، فمثلاً:

* في عملية هابر لاصطناع الأمونيا فإنّ وجود آثارٍ من Mo مع حفاز الحديد يزيد من الفاعلية الحفزية لبرادة الحديد بشكل واضح.
* عند اصطناع الغول الميتيلي من غاز الماء ($CO + H_2$) فإنّ إضافة كمية قليلة من Cr_2O_3 يُعزز بشكل واضح الفعل الحفزي للحفاز ZnO.

7- التسمم الحفزي (Catalytic poisons): تدعى المواد التي تُخرّب الفاعلية الحفزية للحفاز بالمسممات، فمثلاً:

* وجود آثار من As_2O_3 مع الغازات المتفاعلة عند اصطناع حمض الكبريت يؤدي إلى انخفاض كبير في فعالية البلاتين.

* تتخرب فعالية حفاز الحديد عند اصطناع الأمونيا بعملية هابر بوجود H_2S أو CO.

* يتسمم حفاز البلاتين المستخدم في أكسدة الهيدروجين بوجود CO.

8- تأثير درجة الحرارة: يؤدي تغيّر درجة حرارة التفاعل إلى تغيّر سرعة التفاعل الحفزي كما في التفاعلات غير الحفزية وتبعاً لعلاقة **أرينيوس،** فإنّ ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد القوة الحفزية للحفاز ولكن حتى درجة معيّنة من الحرارة حيث بعدها تبدأ هذه القوة بالتناقص، وهذا يعني أنّ الحفاز يتطلب درجة حرارة خاصة والتي تكون عندها فعاليته الحفزية عظمى وتدعى بدرجة الحرارة المفضلة.

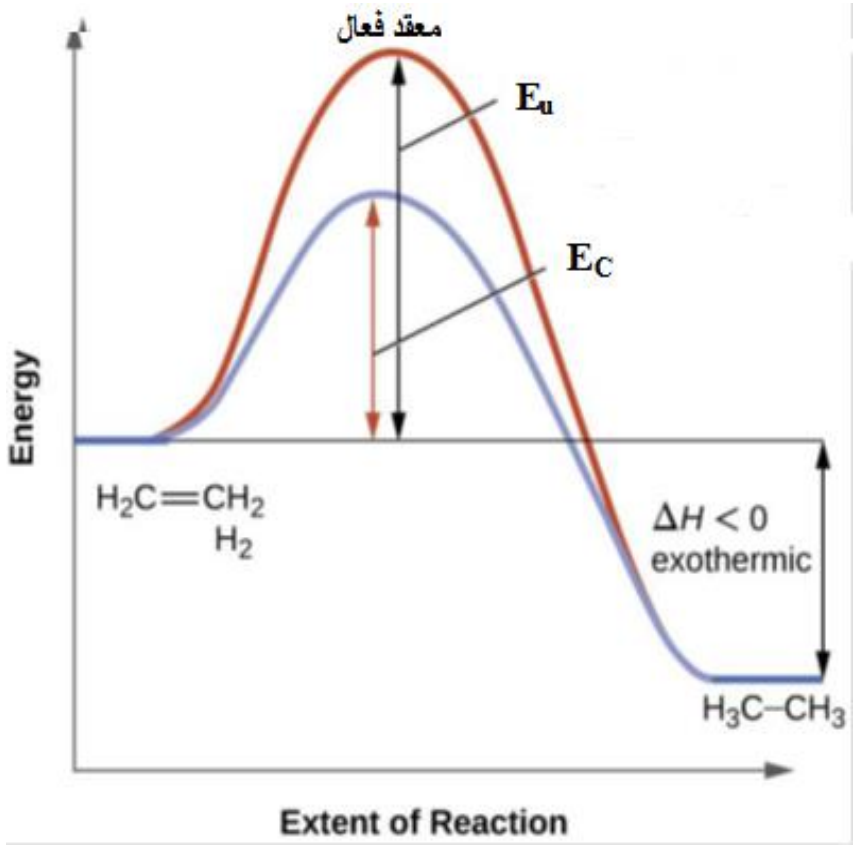
9- الحفاز يُخفض الطاقة التنشيطية للتفاعل:

- تبعاً لنظرية التصادمات فإنّ التفاعل يحدث نتيجة التصادمات الفعالة بين المواد المتفاعلة، ومن أجل التصادم الفعال من الضروري أن تمتلك الجزيئات كمية دنيا من الطاقة تدعى بالطاقة التنشيطية وهي الفرق في الطاقة بين المواد المتفاعلة والمعقد الفعال.
- بعد أن تشكل الجزيئات المتصادمة المعقد الفعال يتفكك بدوره لإعطاء نواتج التفاعل.
- يُزوّد الحفاز طريق جديد يتضمن تخفيض الطاقة التنشيطية، ونتيجة لذلك يزداد ثابت السرعة ومن ثم سرعة التفاعل:

$$E_a \rightarrow \frac{E_a}{RT} \rightarrow e^{-E_a/RT} \rightarrow k \rightarrow v$$

تتناقص يتناقص يزداد تزداد يزداد

تحدث أعداد كبيرة من التصادمات الفعّالة بوجود الحفاز بالمقارنة مع التصادمات الفعّالة عند درجة الحرارة ذاتها في حال عدم وجود حفاز، حيث أنّ وجود الحفاز يجعل التفاعل يسير بسرعة أكبر. يبيّن الشكل (1-5) الطاقة التنشيطية لتفاعل هدرجة الايتلين غير الحفزي وبوجود حفاز Pd-C أو PtO_2.



الشكل (1-5) يبيّن مقارنة بين الطاقة التنشيطية لتفاعل حفزي E_C وتفاعل غير حفزي E_u.

5-3: استخدامات الحفازات (Catalyst uses):

تستخدم أكثر من 90% من العمليات الصناعية الحفازات في أحد أشكالها، ونظراً لتطوّر حاجات الانسان وازدياد الإنتاج في جميع المجالات بسرعة كبيرة، لهذا فإنّ علم الحفز يقدم مساهمة رئيسة في هذه الحاجات. تستخدم الحفازات في العمليات التالية:

1- انتاج المشتقات البترولية مثل الغازولين والديزل وزيوت التسخين وزيوت الوقود...الخ.
2- انتاج البلاستيك وصناعة المطاط والنسيج ومواد التجميل...الخ.
3- انتاج الطاقة النظيفة من مصادر طاقة متجددة مثل الهيدروجين وخلايا الوقود ووقود النقل من الكتل الحيوية غير صالحة للأكل.
4- اختزال انطلاق CO_x وNO_x والهيدروكربونات من السيارات والشاحنات.
5- انتاج البوليميرات مثل المواد اللاصقة والمغلفة والنسيج الفايبر الصناعي والرغويات.
6- تستخدم الصناعات الصيدلانية الحفازات لإنتاج الأدوية التي تنقذ الحياة وتحسن صحة الانسان.
7- تستخدم بكثرة في عمليات الصناعات الغذائية.

4-5: نظريات الحفز (theories of catalysis):

ظهرت العديد من النظريات التي تحاول تفسير عملية الحفز وسنحاول ذكر أهمها مع التنويه إلى أننا سنعود لشرح أهم النظرات في فصل خاص، وهنا سنتوه إلى بعضها باختصار:

أ- **نظرية المركب المرحلي:** فرضت هذه النظرية في عام 1806من قبل **كلمنت وديسويز** (Clement & Desormes)، وتبعاً لها يتم التفاعل عن طريق تشكّل مركب مرحلي غير ثابت، يُتبع بتفكك إلى النواتج المطلوبة مع تشكّل الحفاز من جديد. يمكن أن يتشكل المركب المرحلي بطريقتين مختلفتين وهما:

- عندما يكون المركب المرحلي فعالاً ويتفاعل مع مركب متفاعل آخر:

$$AB + X \rightarrow BX + A$$
$$BX + C \rightarrow CB + X$$

- عندما يكون المركب المرحلي غير ثابت ويتفكك لإعطاء الناتج النهائي:

$$A + B + X \rightarrow ABX \rightarrow AB + X$$

حيث تمثل A و B و C الجزيئات المتفاعلة و X الحفاز، ويكون الطريق الأول هو مجموع التفاعلين أي: $AB + C \rightarrow BC + A$

بينما الثاني والذي يكون شائعاً في الكثير من الحالات:

$$A + B \rightarrow AB$$

ويفترض أن يكون المركب المرحلي المُتشكل معروفاً وغالباً يتم كشفه.

ب- **نظرية الامتزاز:** وهي قابلة للتطبيق على التفاعلات الغازية بوجود حفاز صلب، ومن الأمثلة على ذلك نذكر:

- عملية التماس في أكسدة SO_2 إلى SO_3 بالأكسجين الجوي بوجود البلاتين الغروي.
- عملية هابر لاصطناع الأمونيا بوجود حفاز الحديد.

يؤدي الامتزاز عموماً إلى ارتخاء روابط كيميائية في الجزيئات المتفاعلة، لذلك يكون تفككها أسهل، وهذه تتأكد من ملاحظة انخفاض الطاقة التنشيطية في تفاعلات الحفز غير المتجانس بوجود حفاز صلب بالمقارنة مع التفاعل ذاته في حالة غياب الحفاز.

ليس هناك حتّى وقتنا الحاضر نظرية وحيدة تعالج الحفز بصورةٍ تامّة، ولكن الفكرة الأساسية في الحفز غير المتجانس هي أنّ التفاعل الحفزي يتضمّن امتزازاً مؤقتاً وغالباً ما يكون امتزازاً كيميائيّاً لنوع أو أكثر من المواد المتفاعلة على سطح الحفّاز، ثم إعادة ترتيب الارتباط ومج النواتج، وهذه تقود إلى ثلاث نظريات للحفز على السطوح الصلبة، والتي يمكن تلخيصها فيما يلي:

أ- **النظرية الهندسية:** تؤكد على أهمية التطابق بين البنية الهندسية للذرات الفعّالة على سطح الحفاز وترتيب الذرات في جزء من الجزيئة المتفاعلة المُمتزة على السطح، ونتيجة لذلك فإنّ انتقائية

بعض التفاعلات تتغيّر بشكل كبير تبعاً لعدد وترتيب المراكز اللازمة في التفاعلات المتنافسة، وهذه تقود إلى فرضيات تؤكد أهمية التطابق أو الانسجام بين تجمع مجموعة من الذرات الخاصة على سطح الحفاز وحساسية البنية التي تتأثر بحجم الجسيمات والتشابك وبعض العوامل الأخرى.

ب- النظرية الإلكترونية: نشأت من حقيقة كون الامتزاز الكيميائي يتضمن تخريب أو إزاحة الغمامات الإلكترونية، مما يساعد على إعادة ترتيب الروابط في المواد المتفاعلة، وتحاول أن تربط بين الفعّالية الحفزية والبنية الإلكترونية للصلب، وحديثاً أصبح مفهوم شروط الطاقة وبالتحديد مستوى **فيرمي** مهماً في تفسير الحفز الكيميائي حيث يجب أن يكون مستوى فيرمي في الحفاز منخفضاً لكي يستقبل الإلكترونات من المادة المُمتزة.

تشكل النظريتان السابقتان مفهوماً فيزيائياً أولياً، حيث تَعتبر الحفاز مادة ساكنة أساسية تمتلك خاصية تحويل المواد المتفاعلة إلى نواتج.

ج- النظرية الكيميائية: يُعد الحفّاز مادة تُشكل مع المادة المتفاعلة أو المواد المتفاعلة معقداً مؤقتاً سطحياً غير ثابت، والذي يتفكك إلى نواتج نهائية مُعيداً الحفّاز إلى حالته الأولية، وتفترض هذه النظرية أنّ سرعة التحولات والبنيات المتشكلة تخضع للمبادئ الكيميائية، وأنّ طاقة تشكل المركب المرحلي تُحدد سرعة التفاعل، وتكون السرعة عُظمى حين تكون الروابط المتشكلة بين المعقد المُمتز وسطح الحفّاز ليست قوية جداً، وليست ضعيفة جداً.

الفصل السادس

الحفز المتجانس

Homogeneous Catalysis

يُعدّ الحفز المتجانس من أكثر المجالات اهتماماً في الكيمياء وخاصةً آلياته وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة. ويُزّود فرص ممتازة لدراسة الأسباب الجزيئية للفاعلية التي تجعل التفاعل يحدث. ويكون فيه الحفاز والمواد المتفاعلة من الطور ذاته وخاصة السائلة والغازية. يستطيع الحفز الإنزيمي أن يجعل التفاعلات تتم بسرعة كبيرة وبانتقائية عالية جداً، والحياة لا يمكن أن تستمر دون تفاعلات الحفز الإنزيمي. وأكثر من ذلك يمكن تحويل الحفز المتجانس إلى حفز غير متجانس بتحميل الأنواع المحفزة على حامل صلب، وإذا كان شاردياً فإنّه يرتبط بقوة بواسطة القوى الكهرساكنة في الهلام مع المجموعات ذات الشحنة المعاكسة. هذا وإنّ استيعاب التأثيرات الجزيئية في الحفز المتجانس يمكن أن يخدم في تطوير حفازات معدنية وأكاسيد معدنية مع المجموعات المحملة.

يقسم الحفز المتجانس وفق اعتبارات الحركية والآليات إلى : أنواع وحيدة وحفز معقد. يتم في النوع الأول اتحاد جزيئة أو شاردة مع الجزيئة المتفاعلة لتبدئ التفاعل وتعود للخروج مع النواتج زمن الأمثلة الهامة عن هذا النوع الحفز الحمضي بواسطة H^+، كما في التفاعل الحفزي لحلمهة السكاروز:

$$\text{Sucarose} + H_2O + H^+ \rightarrow \text{glucose} + \text{fructose} + H^+$$

يوجد الحفاز في النوع الثاني بعدة أشكال، وينظم الجملة الكيميائية من ذاتها للتفاعل مع المواد المتفاعلة، ومن أهم أنواعها الحفز حمض– أساس، والذي سنشرحه بالتفصيل في الفقرات القادمة، والحفز بواسطة الشوارد المعدنية، والحفز بواسطة معقدات معدنية عضوية والذي تطوّر بشكل كبير في العقود الأخيرة،

نذكر على سبيل التوضيح للحفز المتجانس الأمثلة التالية:

أ– التفكك الحراري لتيرت بوتانول بوجود بخار HBr في الطور الغازي عند الدرجة 200^o C:

$$(CH_3)_3\text{-}COH \xrightarrow{HBr} (CH_3)_2C = CH_2 + H_2O$$

والذي يتم بالآلية التالية:

بطيء $\quad t\text{–}BuOH + HBr \rightarrow t\text{–}BuBr + H_2O$

سريع $\quad t\text{–}BuBr \rightarrow (CH_3)_2C = CH_2 + HBr$

تكون علاقة السرعة من الخطوة البطيئة:

$$-\frac{d(t-BuOH)}{dt} = k_c(t-BuOH)(HBr)$$

وتكون ثابتة السرعة للتفاعل الحفزي هي:

$$k_c = 9.2x10^9 e^{-30400/RT}\ L/mol.s$$

بينما للتفاعل غير الحفزي فتكون ثابتة السرعة هي:

$$k_u = 4.8x10^{14} e^{-65500/RT}\ L/mol.s$$

يلاحظ أنّ التفاعل الحفزي يترافق بتناقص كبير في الطاقة التنشيطية.

ب- تفاعل أكسدة برأوكسو ثنائي الكبريتات لشوارد اليوديد بوجود الحفاز Fe^{3+}:

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \xrightarrow{Fe^{3+}} I_2 + 2SO_4^{2-}$$

والذي يتم بالخطوتين التاليتين:

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$
$$2Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$$

ج- تفكك الماء الأكسجيني بوجود Br_2 كحفاز في الوسط المائي:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{Br_2} 2H_2O + O_2$$

والذي يتم وفق المراحل التالية:

$$Br_2 + 2H_2O \rightarrow HOBr + H_3O^+ + Br^-$$
$$H_3O^+ + HOOH \rightarrow HOOH_2^+ + H_2O$$
$$HOOH_2^+ + Br^- \rightarrow HOBr + H_2O$$

يكون مجموع التفاعلين الأخيرين هو:

$$HOOH + H_3O^+ + Br^- \xrightarrow{k_a} HOBr + 2H_2O$$

وهي الخطوة المحدّدة لسرعة التفاعل، وحالما يتشكل HOBr يهاجم H_2O_2 المتبقية بتفاعل سريع:

$$HOOH + HOBr \rightarrow H_3O^+ + Br^- + O_2$$

وتكون سرعة التفاعل:

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k_a(H_2O_2)(H_3O^+)(Br^-)$$

أي إنّ سرعة التفاعل تتعلق بكلٍ من (Br^-) و (H_3O^+) أي pH الوسط.

6-1: الحفز حمض- أساس: Acid-base catalysis

تدعى التفاعلات المتجانسة التي تتم في المحاليل المائية بوجود حفاز (catalyst) حمضي أو أساسي بالتحفيز حمض-أساس. لاحظ **استفالد وأرينيوس** أنّ قابلية حمض لتحفيز بعض التفاعلات، مثل حلمهة الاسنيرات وتحوّل السكاروز، مستقلة عن طبيعة شارسبة الحمض ولكنها تتناسب بصورة تقريبية مع ناقليتها الكهربائية، وتبعاً لهما فإنّ ناقلية الحمض هي قياس لقوته، أي

H^+، وإنّ H^+ هي الفعالة في التحفيز الحمضي، وبالمشابهة من التحفيز القلوي تكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز القلوي ومستقلة عن طبيعة الشارجبة. ويوضح الجدول (1–6) الفعل الحفزي لانقلاب السكاروز والجذر التربيعي لثوابت سرعة التصبن، وكذلك الناقلية الكهربائية لبعض الحموض القوية.

الجدول (1–6) الفعل الحفزي لبعض الحموض القوية.

الحمض	k (تحوّل السكاروز)	$\sqrt{k}$(تصبن)	الناقلية الكهربائية
HCl	24.12	21.87	367
HNO_3	22.06	21.87	363
$HClO_3$	22.78	22.61	355
$C_6H_5SO_3H$	23.94	20.82	326

نلاحظ من الجدول أنّ الثوابت الحركية متقاربة، لأنّ الحموض قوية وكاملة التشرد تقريباً، وهذا يثبت أنّ H^+ هي الفعالة. كما لاحظا أنّ إضافة ملح معتدل لا يحتوي شوارد مشتركة مع الحمض المستخدم كحفاز يزيد التأثير الحفزي للحمض (الأثر الملحي الأول)، فمثلاً تزداد سرعة تحوّل السكاروز بوجود حمض الخل كحفاز بمقدار 30% عند إضافة محلول 0.1N NaCl. أما إضافة أحد أملاح الحمض إلى مزيج التفاعل فإنه لا يؤدي إلى تناقص الفعل الحفزي وإنما يمكن أن يؤدي إلى زيادته في بعض الأحوال مثل أسترة الحموض الكربوكسيلية الثلاثية الكلور.

تمت أكثر الدراسات الكمية للحفز حمض– أساس على يد **براونشتيد** الذي أوضح أنّ التأثيرات الحركية الملاحظة يمكن تفسيرها إذا أخذنا بنظريته في الحموض والأسس (منح وأخذ البروتون)، ويلعب الماء دوراً هاماً في الحفز حمض– أساس حيث هو مزدوّج بروتوني (يمكن أن يمنح برتون أو يأخذ برتون) وقطبي وله ثابت عزل كبير ومُحل جيد للمواد الكهرليتية والقطبية.

تقسم تفاعلات الحفز حمض– اساس إلى نوعين هامين وهما الحفز النوعي أو الخاص والحفز العام.

1– **الحفز النوعي** (الوساطة النوعية) specific catalysis: وهي عندما تكون الشوارد الفعالة المؤثرة في سرعة التفاعل هي H^+ و/أو OH^- فقط، وعندها يعطى ثابت سرعة التفاعل الحفزي بأحد الأشكال التالية:

- إذا كانت H^+ المؤثرة فقط فإنّ ثابت السرعة يعطى بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{k = k_o + k_{H^+}(H^+)} \qquad \boldsymbol{(15-6)}$$

- إذا كانت OH^- المؤثرة فقط فإنّ ثابت السرعة يعطى بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{k = k_o + k_{OH^-}(OH^-)} \qquad \boldsymbol{(16-6)}$$

- إذا كانت H^+ وOH^- مؤثرة معاً فإنّ:

$$\boldsymbol{k = k_o + k_{H^+}(H^+) + k_{OH^-}(OH^-)} \qquad \boldsymbol{(17-6)}$$

حيث تمثل k_o ثابت سرعة التفاعل غير الحفزي و $\boldsymbol{k_{H^+}}$ و $\boldsymbol{k_{OH^-}}$ المعاملات الحفزية لـ H^+ وOH^- على التوالي، وهي تعتبر قياساً لتأثير الحفازات في سرعة التفاعل الحفزي.

غالباً ما تكون k_o صغيرة جداً بالمقارنة مع $\boldsymbol{k_{H^+}}$ أو $\boldsymbol{k_{OH^-}}$ لذلك تهمل في العلاقات السابقة، وعندئذ يتعلق ثابت السرعة للتفاعل الحفزي بتركيز H^+ و/أو OH^- أي يتعلق بـ pH المحلول، إذ نستطيع أن نكتب ما يلي:

$$\boldsymbol{\log k = \log k_{H^+} + \log(H^+) = \log k_{H^+} - pH} \qquad (18-6)$$

$$\boldsymbol{\log k = \log k_{OH^-} + \log(OH^-)}$$

$$\boldsymbol{\log k = \log k_{OH^-} + \log K_w + pH} \qquad (19-6)$$

حيث $K_w = (H^+)(OH^-)$ ، ويلاحظ من العلاقتين (6-18) و (6-19) كما بيّن **سكارابال** أنّه عندما تكون H^+ هي المؤثرة فقط فإنّ رسم $\log k$ بدلالة pH الوسط يعطي خطاً مستقيماً ميله (1−)، كما في المنحني a في الشكل (6-3) ومن الأمثلة الهامة على هذه الحالة نذكر حلمهة سكر القصب (السكاروز) في وسط حمضي:

$$\underset{\text{سكاروز}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{غلوكوز}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{فراكتوز}}{C_6H_{12}O_6}$$

وتعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = k\,(\text{sucarose})(H^+) = k_{app}\,(\text{sucarose}) \qquad (20-6)$$

حيث $k_{app} = k(H^+)$.

أما عندما تكون OH^- هي المؤثرة فقط فإنّه ينتج خط مستقيم ميله (1+) ، كما في المنحني b من الشكل (6-3) نذكر من الأمثلة الهامة على ذلك تفاعل تفكك ثنائي أسيتون الغول بوجود قلوي التالي:

$$(CH_3)_2COHCH_2COCH_3 \xrightarrow{OH^-} 2CH_3COCH_3$$

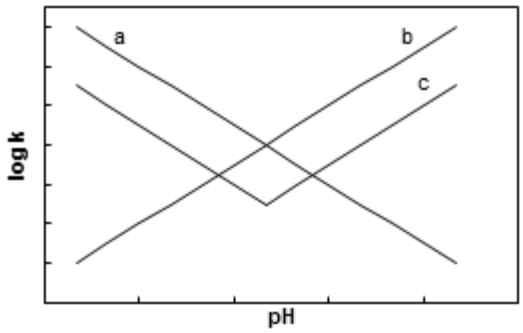
يمكن أيضاً أن يكون الحفاز الأساسي B متقبلاً للبروتون، ويمثل التفاعل كما يلي:

$$RH + B \rightleftharpoons R^{\ominus} + BH^{\oplus} \xrightarrow{\text{Slow}} P^{\ominus} + BH^{\oplus} \xrightarrow{\text{Fast}} PH + B$$

عندما تكون سرعة التفاعل غير الحفزي صغيرة جداً، والتفاعل يمكن أن يحدث بوجود حفاز حمضي أو بوجود حفاز قلوي فإنّه ينتج المنحني c في الشكل (6-3)، حيث يلاحظ وجود خطين مستقيمين الأول بميل قدره (1−) والثاني بميل قدره (1+). وهناك حالات أخرى إلا أنّها أقل أهمية، نذكر من الأمثلة الهامة على هذه الحالة تفاعلات حلمهة الاستيرات والأميدات وهلجنة الأسيتون:

$$RCOOR` + H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + R`OH$$

$$RCOOR` + OH^- \rightarrow RCOO^- + R`OH$$



الشكل (6-3) يبيّن تغيّرات log k بدلالة pH الوسط.

2- الحفز حمض- أساس العام : تتأثر سرعة التفاعل في هذا النوع بجميع الحموض والأسس الموجودة في المحلول، ويعطى ثابت سرعة التفاعل الحفزي في هذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{k = k_o + k_{H^+}(H^+) + k_{OH^-}(OH^-) + k_{HA}(HA) + k_{A^-}(A^-)} \qquad \boldsymbol{(21-6)}$$

حيث تمثل k_{HA} وk_{A^-} المعاملات الحفزية للحمض HA وشقه الأساسي A^- على التوالي. نذكر من الأمثلة الهامة على ذلك تفاعل يوددة الأسيتون في محاليل موقية حمض خل/ خلات: $CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$

وتكون سرعة التفاعل الحفزي هي:

$$v = k(CH_3COCH_3)$$

حيث k ثابت سرعة التفاعل وهو من المرتبة الأولى ويعطى بالعلاقة (21-6) ، وعند الدرجة 25^oC وجدت القيّم التالية للمعاملات الحفزية:

$$k_o = 4x10^{-10}\ s^{-1} \ ; \ \boldsymbol{k_{H^+}} = 2.7x10^{-5}\ M^{-1}s^{-1} \ ; \ k_{OH^-} = 0.25\ M^{-1}s^{-1}$$
$$k_{HA} = 8.3x10^{-8}\ M^{-1}s^{-1} \ ; \ k_{A^-} = 2.5x10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$$

وهنا نلاحظ أن k_{OH^-} أكبر من جميع المعاملات الحفزية الأخرى.

عندما ينتج الحفاز الذي يحفز التفاعل في أثناء سير التفاعل تدعى التفاعلات الحفزية **بالتحفيز الذاتي** (autocatalysis) ، إذ يزداد تركيز الحفاز في أثناء سير التفاعل، كما في حلمهة الاستيرات في وسط حامضي ويوددة وبرومة الأسيتون في وسط حامضي:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

حيث ينتج الحمض مع المواد الناتجة مع مرور الزمن، فيزداد تركيز الشاردة الحمضية H^+ مع سير التفاعل، وتكون سرعة التفاعل هي:

$$v = k(CH_3COCH_3)(H^+)$$

مكتبة A to Z