كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : سطوح وحفز

المحاضرة : العاشرة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

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

1–آلية التحفيز حمض / أساس:

تتضمن آلية التحفيز الحمضي(أو الأساسي) مرحلتين رئيستين، يتم في المرحلة الأولى انتقال بروتون من الحمض HA أو BH^+ (أو اخذ بروتون من المادة المتفاعلة) إلى المادة المتفاعلة (الركازة) S ويتشكل المركب المرحلي:

$$S + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SH^+ + B$$

أو بالشكل:

$$S + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SH^+ + A^-$$

ويتم في المرحلة الثانية نزع البروتون من المركب المرحلي إما بواسطة أساس B وتدعى الآلية في هذه الحالة **بالآلية البرتوتروبية** (prototropic mechanism)،

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_3} P + BH^+$$

أو بواسطة جزيئة مثل جزيئة المحل (مثل H_2O) وتدعى الآلية في هذه الحالة **بالآلية البروتوليتية** (protolytic mechanism) :

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_3} P + H_3O^+$$

- **الآلية البروتوليتية:** تكون سرعة التفاعل من أجل الآلية البروتوليتية هي:

$$v = k\,(SH^+) \qquad (22\text{-}6)$$

يمكن الحصول على (SH^+) من تطبيق فرضية الحالة المستقرة (فرضية **لندمان**) على المركب المرحلي، $d(SH^+)/dt = 0$، أي:

$$k_1(S)(BH^+) = k_2(SH^+)(B) + k_3(SH^+)$$

ومنه ينتج ما يلي:

$$(SH^+) = \frac{k_1(S)(BH^+)}{k_2(B) + k_3}$$

وبالتعويض في علاقة السرعة، العلاقة (22-6)، ينتج لدنيا ما يلي:

$$v = \frac{k_1 k_3 (S)(BH^+)}{k_2(B) + k_3} \qquad (23\text{-}6)$$

وهنا نميّز الحالتين الحديتين التاليتين:

1- إذا كان $k_2(B) >> k_3$ أي أنّ تحوّل المركب المرحلي إلى نواتج يكون قليلاً، ويدعى المركب المرحلي في هذه الحالة بمعقد **أرينيوس**، وتؤول العلاقة (6-23) إلى ما يلي:

$$v = k_3K_1(S)(BH^+) / (B) \qquad (6\text{-}24)$$

ولكن من التوازن $BH^+ + H_2O == B + H_3O^+$ يكون:

$$K_a = (B)(H_3O^+) / (BH^+) \quad ; \quad (BH^+)/ (B) = (H_3O^+) / K_a$$

وبالتعويض في العلاقة (24) نحصل على ما يلي:

$$v = K_1k_3K_a^{-1}(S)(H_3O^+) = k_{app}(S)(H_3O^+) \qquad (6\text{-}25)$$

وبالتالي يكون التحفيز حمضي نوعي.

2- إذا كان $k_3>>k_2(B)$ أي تحوّل المركب المرحلي إلى نواتج التفاعل يكون أسرع من تحوّله إلى مواد متفاعلة، ويدعى المركب المرحلي في هذه الحالة بمعقد **فانت هوف**، وتؤول العلاقة (6-23) إلى الشكل التالي:

$$v = k_1(S)(BH^+) \qquad (6\text{-}26)$$

تكون الخطوة المحددة للسرعة هي تشكل المركب المرحلي ، ويكون التحفيز في هذه الحالة تحفيزاً حمضياً عاماً.

- **الآلية البروتوتروبية:**

$$S + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SH^+ + B$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_3} P + BH^+$$

بتطبيق فرضية **لندمان** على المركب المرحلي SH^+ نحصل على ما يلي:

$$k_1(S)(BH^+) = k_2(SH^+)(B) + k_3(SH^+)(B) \quad \Rightarrow$$

$$(SH^+) = \frac{k_1(S)(BH^+)}{(k_2 + k_3)(B)} = \frac{k_1(S)_o(BH^+)_o}{(k_2 + k_3)(B)}$$

حيث فرض أنّ $(S) \approx (S)_o$ و $(BH^+) \approx (BH^+)_o$، وتكون سرعة تشكل النواتج هي:

$$v = k_3(SH^+)(B) = \frac{k_1(S)_o(BH^+)_o}{(k_2 + k_3)} \qquad (6 - 27)$$

والحفز الحمضي عام بغض النظر إلى أنّ المعقد SH^+ **أرينيوس** أو **فانت هوف**.

فرضنا فيما سبق أنّ (BH^+) صغير جداً، ولكن إذا كان تركيز الحفاز معتبراً فإنّ كمية معتبرة من المركب المرحلي SH^+ ستتشكل ويكون عندئذٍ: $(S) = (S)_o - (SH^+)$، وإذا كان تركيز الحفاز بكمية زائدة فإنّ العلاقات من الآلية البروتوليتية تصبح بالشكل التالي:

$$v = k_3(SH^+) = \frac{k_1k_3(S)_o(BH^+)_o}{k_2(B) + k_2(BH^+)_o + k_3} \qquad (6\text{-}23)$$

وهنا نميّز الحالتين التاليتين:

أ-**معقد أرينيوس:** تكون k_3 صغيرةٌ جداً، عندئذٍ تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل التالي:

$$v = k_3(SH^+) = \frac{k_1 k_3 (S)_o (H^+)}{k_2 K + k_1 (H^+)} \qquad (24\text{-}6)$$

حيث $K= (B)(H^+)/(BH^+)_o$ والحفز حمضي خاص بـ H^+، وتبلغ السرعة قيمة حدية عندما يكون تركيز H^+ عالياً.

ب–معقد فانت هوف: عنما تكون k_3 كبيرةُ جداً، تؤول العلاقة (23-6) إلى ما يلي:

$$v = k_3(S)_o(BH^+)_o \qquad (27-6)$$

والحفز الحمضي عام، وليس هناك قيمة حدية للسرعة عندما يكون H^+ عالياً.

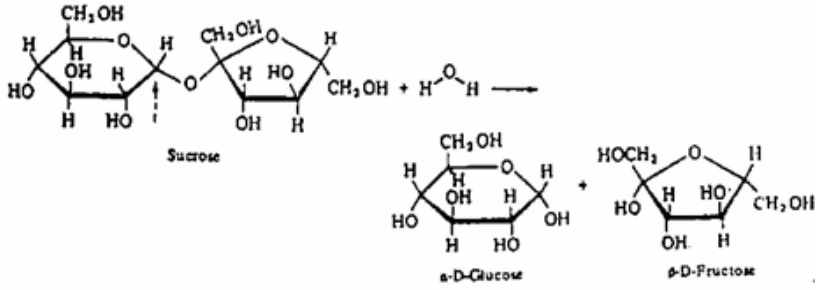
أما من أجل الآلية البروتوتروبية فتكون علاقة السرعة كما يلي:

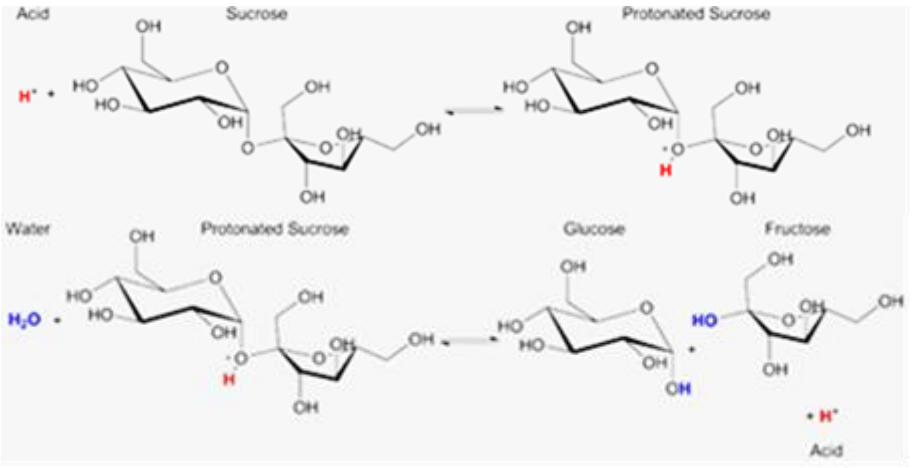
$$v = \frac{k_1 k_3 (S)_o (BH^+)_o}{k_2 + k_1 (BH^+)_o /(B) + k_3} \qquad (28\text{-}6)$$

ويكون الحفز حمضي عام بغض النظر عن القيم النسبية لكلٍ من k_2 وk_3 وليس هناك قيمة عظمى للسرعة عندما تكون (H^+) عالية.

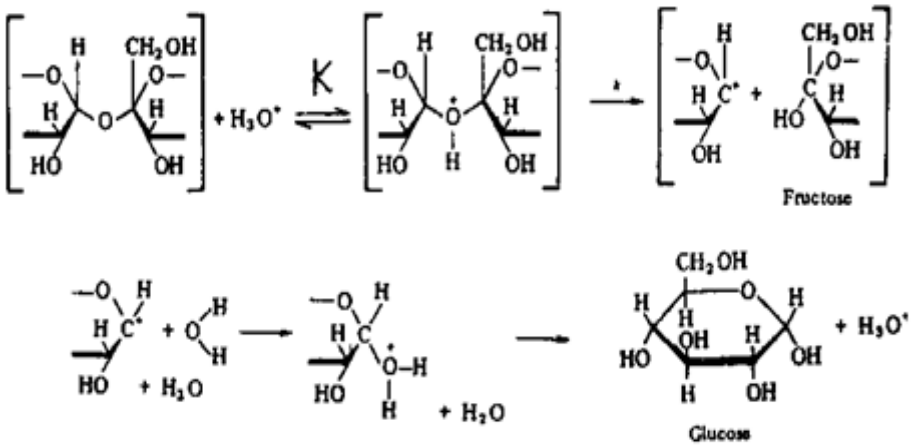
2– أمثلة عن آليات التفاعلات الحفزية حمض– أساس:

أ– حلمهة محلول السكاروز بوسط حمضي:



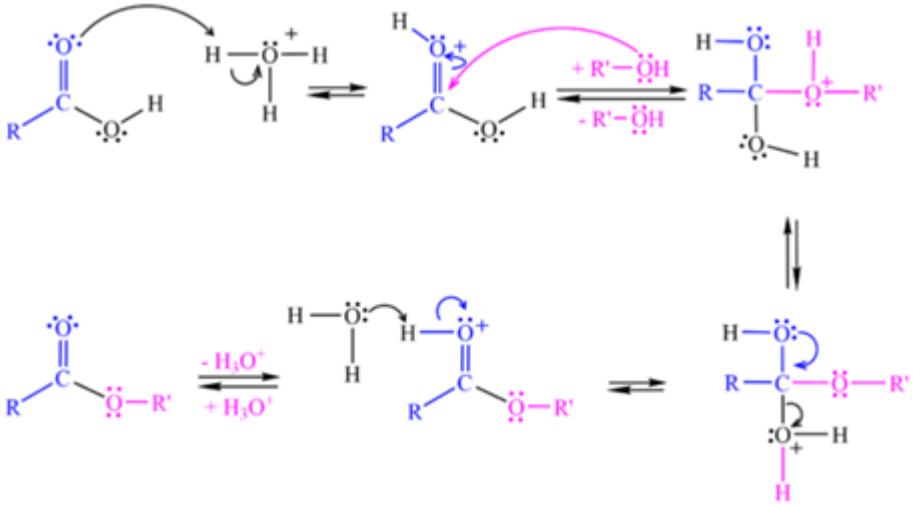


حيث يرتبط البروتون بذرة الأكسجين التي تربط بين الحلقتين، أي تحدث عملية برتنة، ثم تنفصل جزيئة الفراكتوز وتتشكل شاردة كربونيوم، وهذه الشاردة ترتبط بجزيئة الماء ويتشكل مركب مرحلي كاتيوني جديد الذي يتحول إلى غلوكوز ويتحرر الحفاز من جديد كما في التمثيل التالي:

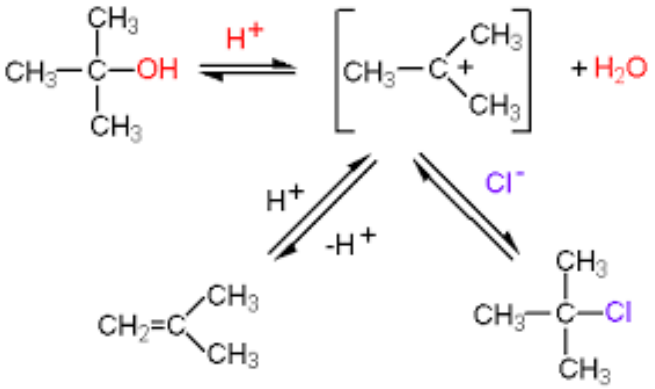


حيث تحدث في المرحلة الأولى برتنة للسكاروز فيتشكل سكاروز مبرتن والذي يتفاعل مع الماء في المرحلة اللاحقة ويعطي النواتج.

ب- تفاعلات الأسترة:

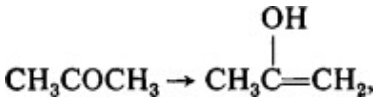


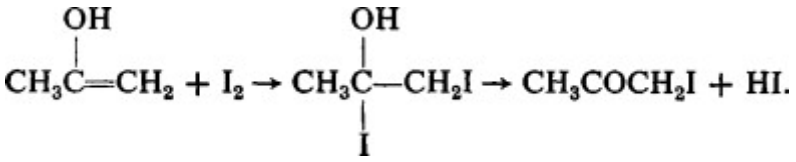
د- نزع الماء من الأغوال:



هـ-يودة الأسيتون:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{CH_2ClCOOH} CH_3COCH_2I + HI$$





حيث يحدث في المرحلة الأولى البطيئة تحوّل الشكل الكيتوني إلى الشكل الإينولي بوجود الحفاز الحمضي، ثم يحدث ضم لليود في المرحلة الثانية فيتشكل مركب مرحلي جديد ثم يعطي النواتج في الخطوة الثالثة، ويُعد هذا التفاعل من الحفز الحمضي العام.

الفصل السابع

الحفز الإنزيمي

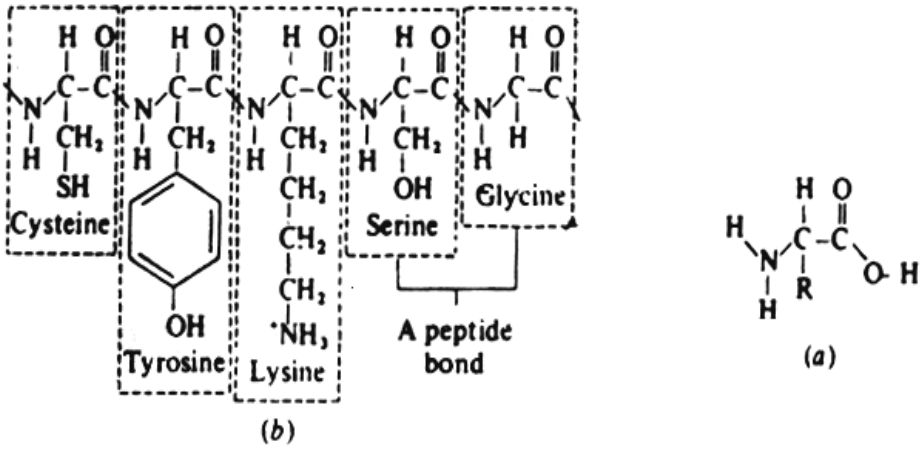
ENZYME CATALYSIS

7-1: مقدمة عامة:

ازدادت معرفتنا بالإنزيمات وتنامت بشكل سريع بدءاً من عام 1835 على يد **بيرزيليوس** (Berzelius) مروراً بتحضير أول إنزيم بلوري على يد **سومنر** (Sumner) عام 1926 وحتى وقتنا الحاضر. تُعدّ الإنزيمات من أفضل الحفازات المعروفة، إذ تحفّز كثيراً من التفاعلات المهمة والتي تحدث في مجالات الكيمياء الحيوية والفيزيولوجية، وهي قادرة على إجراء التفاعلات عند درجات حرارة منخفضة وتحت شروط لطيفة. تتم التفاعلات بوجود الإنزيمات بسرعةٍ كبيرة، ولكن في غياب الإنزيمات تصبح بطيئة جداً وتكون حياة النصف عندئذٍ طويلة جداً، فمثلاً تكون حياة النصف لتفاعل نزع الكربوكسيل من حموض أمينو $1.1x10^9$ years ولكن بوجود إنزيم أرجنين ديكربوكسيلاز (arginine decarboxylase) يكون ثابت السرعة في حدود $100\text{-}1000\ s^{-1}$. يوضح هذا المثال وكثير من التفاعلات حفزية الإنزيم الفعالية العالية لهذه الحفازات، وعموماً تُعزّز الإنزيمات سرعة التفاعلات من 10^7 إلى 10^{19} مرة. تحفز الإنزيمات أيضاً بعض العمليات الصناعية المهمة، فمثلاً يستخدم إنزيم β− أميلاز لفلق وحدات المالتوز (سكر ثنائي) من النشاء عند تحضير شراب الذرة، وكذلك في صناعة الورق يستخدم α− ميلاز لفلق جزيئات النشاء لاختزال لزوجة عجينة النشاء، وهذه العجينة تبخ في ألياف الورق لملأ المسام لإعطاء سطوح ناعمة (تغرية الورق paper sizing).

تمتاز الإنزيمات بالإضافة إلى فعاليتها العالية بالخصوصية، فكل إنزيم يُحفز عادةً نوع معيّن من التفاعلات، وفي بعض الأحيان يُحفز مادةً متفاعلة معيّنة فقط، تدعى الركازة (substrate)، فمثلاً إنزيم سكسينات ديهيدروجيناز يُحفز فقط أكسدة حمض السكسنيك وليس غيره من الحموض الكربوكسيلية.

تمتلك الإنزيمات بنية البروتينات، أوزانها الجزيئية تتراوح بين 12000–40000 وحدة كتل، وتتألف البروتينات من مجموعات بنائية صغيرة مشتقة من حموض أمينو وتتراوح كتل هذه المجموعات 75–200 وحدة كتل لكل مجموعة، أي إنّ الإنزيمات البسيطة تحوي على الأقل 100–400 مجموعة أمينو غير متفرعة. ترتبط مجموعات أمينو مع بعضها برابطة أميد أو ببتيد، كما في الشكل (7-1)، نتيجة خروج جزيئة ماء لكل تشكل رابطة ببتيدية.



الشكل (7-1) يبيّن (a) حمض أمينو، (b) شدفة من حمض أمينو في تريبسن.

لا تتحرك السلسلة الطويلة لحموض أمينو في جزيئة الإنزيم بحرية تامة، ولكنها تأخذ بنية ثلاثية الأبعاد. يعود ثبات البنية ثلاثية الأبعاد لمعظم الإنزيمات إلى وجود رابطة ثنائية الكبريتيد بين فضلة السيستين (systeine) التي تعمل وصلة تقاطع بين مختلف مجالات سلسلة متعددة الببتيد، أو بين سلسلتين متعددة الببتيد، ويمكن تحضير بعض الإنزيمات بشكل صلب بلوري.

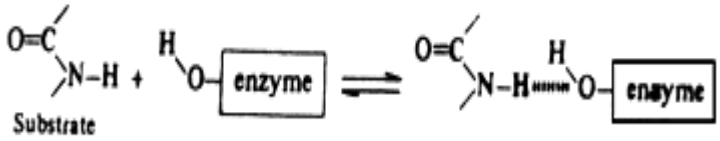
تحوي الإنزيمات مركزاً فعالاً، أي مجالاً صغيراً جداً على سطح الإنزيم حيث يحدث عنده الحفز حقيقةً، ويمكن أن تحوي بعض الإنزيمات الكبيرة أكثر من مركز فعالٍ في الجزيئة الواحدة، وتشكل هذه المراكز الفعالة 20%–10 من الحجم الكلي للإنزيم. تتعلق خصوصية الإنزيم بالترتيب ثلاثي الأبعاد لفضلة حمض أمينو، البنية الثلاثية (tertiary structure)، وتُعرف هذه البنية بشدة الهندسة الفراغية وتوّزع الشحنة حول المركز الرابط للركازة. يمكن أن يكون المركز الفعال ملائماً تماماً للركازة بحيث ترتبط الركازة بالمركز الفعال نتيجة التأثيرات المفضلة مع المجموعات الوظيفية الموجودة في المركز الفعال، كما في نموذج قفل– مفتاح والذي فرضه **فيشر** (Fischer) عام 1894، كما في الشكل (2-7a)، لتشكيل المعقد إنزيم– ركازة (ES)، أو يتطلب بعض التشوه فيحدث حث ملائم (induced fit) للمركز عند ارتباطه بالركازة، كما في الشكل (2-7b).

الشكل (7-2) يبين ارتباط الركازة مع المركز الفعال للإنزيم:

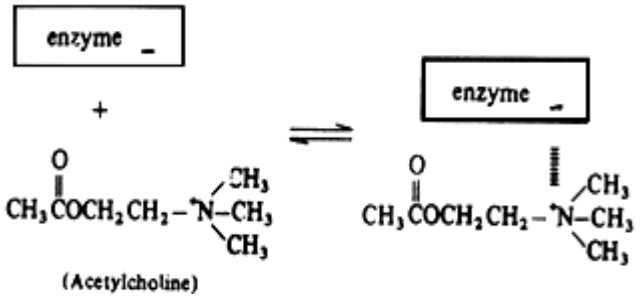
(a) نموذج قفل – مفتاح حيث يوافق شكل المركز الفعال تماماً شكل الركازة. (b) نموذج الحث الملائم حيث تتم ملائمة الأشكال الحثي نتيجة التأثيرات المتبادلة بين الإنزيم والركازة.

يحدث الارتباط بين الركازة والإنزيم في المعقد المرحلي ES نتيجة أحد التأثيرات التالية:

- الربط الهيدروجيني: إذ يحدث الارتباط نتيجة تشكل رابطة هيدروجينية بين الركازة والإنزيم، فمثلاً تحدث حلمهة البروتينات بإنزيمات معيّنة مثل إنزيم كيموتربسن (chymotrypsin)، حيث تتشكل رابطة هيدروجينية بين المجموعات الببتيدية الوظيفية للبروتين والإنزيم كما يلي:



- التجاذب الشاردي: يحدث عندما يحوي الإنزيم شحنة في المركز الفعال وتحوي الركازة على شحنة معاكسة، كما هي الحال عند حلمهة الأستيل كولين بواسطة إنزيم أستيل كولين سيتراز التالي:



- الربط اللا قطبي (قوى فاندر فالس): عندما يتأثر الجزء اللا قطبي (الهيدروكربوني) في الركازة بالجزء اللا قطبي في المركز الفعال للإنزيم بواسطة قوى فاندر فالس. عموماً تحوي الركازة بالإضافة إلى الجزء اللا قطبي جزءاً قطبياً وكذلك المركز الفعّال لذلك كلاهما ينحلان في الماء، ولكن الارتباط الأساسي يكون لا قطبياً.

2-7: فعل الإنزيم: Enzyme action

تعمل الإنزيمات كحفّازات غالباً بطرائق خاصة جداً، أي بخصوصية معيّنة، وعموماً هناك أربعة أنواع وهي:

1- الخصوصية المطلقة (absolute specificity): وفي هذا النموذج يُحفز الإنزيم تفاعُلاً محدّداً، مثل إنزيم اليورياز يُحفز حلمهة اليوريا، وإنزيم السكاراز يُحفز حلمهة السكاروز فقط.

2- خصوصية المجموعة: يُحفز الإنزيم في هذا النوع نموذجاً معيّناً من المجموعات الوظيفية.

3- خصوصية الترابط التساندي (linkage): وفي هذه الحالة يعمل الإنزيم على تغيير نوع معيَّن من الروابط.

4- الخصوصية الفراغية الكيميائية (stereochemical): يقوم الإنزيم في هذه الحالة بتحفيز نوع معيَّن من الشكل المتماثر للمركب، فمثلاً تحلمه إنزيمات البروتياز فقط مشتقات حموض L – أمينو وليس D– أمينو.

يتطلّب في كثير من الأحيان وجود أنواع أخرى حتى يستطيع الإنزيم القيام بفعله الحفزي، وتدعى هذه الأنواع بالعوامل المتممة (cofactors)، ويدعى عندئذٍ الإنزيم مع عامله المتمم بالإنزيم الكامل (holoenzyme) بينما الجزء البروتوني لوحده فيدعى بأبو الإنزيم (apoenzyme). تكون العوامل المتممة أحياناً جزيئات عضوية صغيرة يمكن أن تكون مشاركتها مع الإنزيم عابرة أو وقتية، ولكن في بعض الحالات يكون ارتباطها دائماً مع إنزيمها، وفي كلتا الحالتين تعرف الجزيئات العضوية بمساعدات الإنزيم (coenzyme)، ولكن عندما تكون مرتبطة بشكل دائم بالإنزيم فتدعى بالمجموعات الضميمة (peosthetic groups)، فمثلاً المجموعات الضميمة للهيموغلوبين ترتبط بقوة ببروتينها (الإنزيم) عن طريق التأثيرات الكاره للماء والربط الهيدروجيني مع رابطة مشتركة بين شاردة haem Fe^{2+} ومجموعة الايميدازول لفضلة الهيستيدين للبروتين. كما يمكن أن تكون العوامل المتممة شوارد معدنية مثل Fe^{2+} وCa^{2+} وMg^{2+} وغيرها والتي تُعزّز فعالية الإنزيم بارتباطها معه بشكل معقدات. ومن جهةٍ أخرى، هناك بعض المواد تُعرف بالكوابح أو المثبطات (inhibitors) تقلل جداً من فعالية الإنزيم، وهذه سنتناولها بالتفصيل في فقرةٍ لاحقة.

تصنف الإنزيمات وتسمى تبعاً لطبيعة التفاعلات التي تُحفزها، وقد صنفت في ستة أصناف رئيسة وهي:

- تفاعلات الأكسدة والإرجاع وتدعى بإنزيمات الأكسيدوريدكتاز (oxidoreductase).
- تفاعلات انتقال المجموعات الوظيفية وتدعى بإنزيمات النقل (transferase).
- تفاعلات الحلمهة وتدعى بإنزيمات الحلمهة (hydrolase).
- تفاعلات نزع مجموعات لتشكيل رابطة مضاعفة وتدعى إنزيمات لياز (lyase).
- تفاعلات التماثر وتدعى بإنزيمات المصاوغة أو التماكب (isomerase).
- تفاعلات التكاثف وتدعى بانزيمات الليغاز (ligase)، وتشمل تشكل رابطة مربوطة مع حلمهة ادينوسين ثلاثي الفوسفات (ATP).

وهناك تصنيفات فرعية وفرعية– فرعية في كل صنف رئيس، ومع ذلك هناك تسميات شائعة لكل إنزيم.

بما أنّ الإنزيمات مواد بروتينية فإنها تكون حساسة لدرجة الحرارة، حيث إنّ الإجهاد الحراري والذي يحدث عند الدرجات $40\ ^oC$ ~ يمكن أن يكون كافياً ليسبب مسخاً أو تحولاً (denaturation) لهيئة البروتين، ممّا يفقد الإنزيم فعاليته الحفزية، ويمكن أن تعود هذه التغيّرات نتيجة تغيّرات طفيفة في البنية وهذه تتطلّب طاقة صغيرة، وهذا التغيّر في البنية يعيق تشكُّل معقد إنزيم– ركازة ممّا يؤدي إلى تناقص في سرعة التفاعل، وسنعود إلى ذلك في فقرةٍ لاحقة. كذلك بما أنّ البروتينات

تحوي على مراكز حمضية و/أو أساسية فإنّ الفعل الحفزي للإنزيم سيتأثر بـ pH الوسط، فحينما تكون المراكز الفعالة أساسية فإنّها تتبرتن عند $[H^+]$ العالية:

$$E + H^+ \rightleftharpoons EH^+$$

ومن جهةٍ أخرى عندما تكون المراكز الفعالة حمضية فإنّ برتونات الإنزيم يمكن أن تنزع عند تراكيز OH^- العالية:

$$EH + OH^- \rightleftharpoons E^- + H_2O$$

وفي كلتا الحالتين تتغيّر فعالية الإنزيم تجاه حفز التفاعل وذلك لتغيّر تركيز الإنزيم الحر، ومن ثم فإنّ هناك علاقة بين فعالية الإنزيم و pH الوسط، وهناك دوماً قيمة pH محدّدة تكون عندها الفعالية الحفزية للإنزيم عظمى وتدعى بـ pH المفضلة، وسنعود إلى شرح تفصيلي لذلك في فقرةٍ لاحقة. تكون فعالية الانزيمات أعلى بكثير من غيرها من الحفازات مثل H^+ فمثلاً في تفاعل حلمهة اليوريا بوجود االيورياز ووجود H^+ عند الدرجة العادية وجد ما يلي:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{Uriase} CO_2 + 2NH_3 \; ; E_E = 28.5\ kJ/mol;$$

$$k_E = 5x10^6\ M^{-1}s^{-1}$$

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CO_2 + 2NH_3 \; ; E_E = 103kJ/mol;$$

$$k_{H^+} = 7.4x10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$$

حيث يلاحظ أنّ الحفاز الإنزيمي يكون أكثر فعالية بكثير من الحفاز الحمضي:

$$k_E/k_{H^+} = 1.15x10^{13}$$

أي إنّ سرعة التفاعل الحفزي الإنزيمي أكبر بمقدار $1.15x10^{13}$ مرة من سرعة التفاعل الحفزي الحمضي.

الفصل الثامن

الحفز غير المتجانس

Heterogeneous Catalysis

ذكرنا أنّ بعض التفاعلات الكيميائية في الطور الغازي أو الطور السائل عندما تحدث بوجود صلب تدعى التفاعلات عندئذٍ بالحفز غير المتجانس، ووجود الحفاز يؤدي إلى زيادة كبيرة في سرعة التفاعل أو تناقص كبير في زمن بلوغ التوازن. يمكن أن يكون الحفاز الصلب معدناً أو أكسيد معدن أو أكسيد مشترك أو مركبات صلبة طبيعية مثل الزيوليتات أو حمض متعددة صلبة ...الخ. وطورت في العقود الأخيرة حفازات فعالة جداً بتحميل بعض الأكاسيد أو الأكاسيد المشتركة بشوارد الكبريتات أو الفوسفات أو أكاسيد عالية التكافؤ ثابتة مثل V_2O_5 أو غيره.

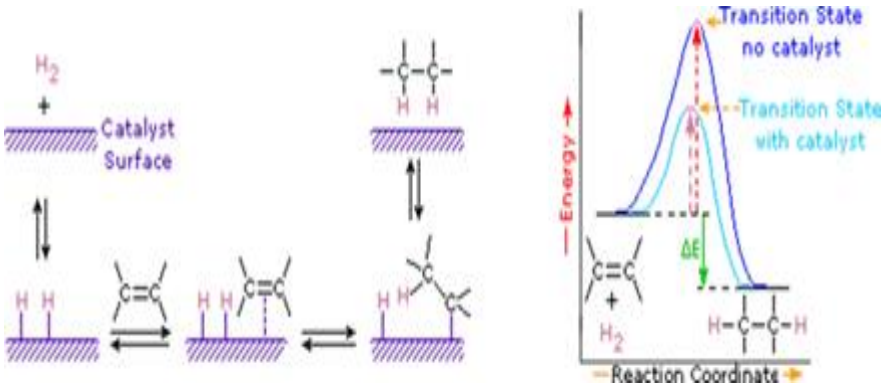
بذلت جهود حثيثة حديثاً في الحفز غير المتجانس لمعرفة كيف حجم وشكل وتركيب جسيمات الأكاسيد المعدنية النانوية تؤثر في الأداء الحفزي على المستوى الجزيئي، فكلما كانت جسيمات النانو أصغر فإنّ الخواص الكيميائية والفيزيائية تكون أفضل والخواص الحفزية تكون أعلى، إذ يزداد عدد الأطراف ومواقع الزوايا في واحدة المساحة كلما صغرت الجسيمة نانو. عند صنع سبيكة من معدنين تتشكل روابط غير متجانسة وتظهر تأثيرات هندسية اجهادية نتيجة تغيّر أطوال الروابط معدن–معدن والتي تسبب في ظهور تأثيرات إلكترونية جديدة في الجسيمات النانوية ثنائية المعدن. بيّنت الدراسات الحفزية أنّ مردود التفاعل العالي والانتقائية الكبيرة لناتج معيّن وثبات العملية يمكن الوصول إليها بتحديد الحجم الحرج وشكل وتركيب الجسيمات النانوية، وباختيار الحامل المعدني المناسب، اعتماداً على توزع المسام، لذلك يتم تصنيع حفازات مسامية ميكرو وميزو بمساعدة عوامل موجّه للبنية أو طبعة ثابتة. يمتاز الحفز باستخدام جسيمات نانو بخواص فريدة يفوق فيها مميزات الحفز المتجانس والحفز غير المتجانس، ويبيّن الجدول (1–8) مقارنة بين مميّزات أنواع الحفز المتجانس وغير المتجانس والحفز باستخدام جسيمات نانوية وأهم عيوبها.

الجدول (1–8) يوضح مميّزات أنواع الحفز المختلفة.

حفز متجانس	حفز غير متجانس	حفازات نانوية
فعالية عالية	فعالية عالية	فعالية عالية جداً
انتاج كمية كبيرة	سهولة الاستخدام	انتقائية عالية
انتقائية عالية	سهولة فصل الحفاز	ثباتية معتبرة
يقاوم التسمم	رخيص	سهولة الفصل

سرعة عالية	يستخدم عدة مرات	مردود طاقي
الآلية غالباً معروفة	قابل للتجديد	كلفة منخفضة
المساوئ	**المساوئ**	
صعوبة الفصل	ضياع الفعالية الحفزية	
صعوبة استرجاع الحفاز	سرعة منخفضة	
حياة عمل قصيرة	انتقائية منخفضة أحياناً	
كلفة عالية	حساس للمسممات	

يتمتع الحفز على سطوح الأجسام الصلبة بأهمية صناعية كبيرة جداً، كما ذكرنا سابقاً، فكثير من العمليات الصناعية الغازية الهامة تعتمد على الحفز غير المتجانس لجعلها تحدث بصورةٍ نظيفة للحصول على النواتج المطلوبة دون حدوث تفاعلات جانبية وعند درجات حرارة أخفض مما لو تمت بصورة متجانسة، وهذا يعود إلى أنّ الحفاز يخفض الطاقة التنشيطية للتفاعل مما يزيد من سرعة التفاعل. نذكر من الأمثلة على ذلك: اصطناع النشادر من الهيدرجين والنتروجين بوجود حفاز أكسيد الحديد المضاف إليه (المطعم) اكسيدي الألمنيوم والبوتاسيوم، واصطناع الهيدروكربونات من أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين (تفاعل **فيشر– ترويش**) بوجود اكسيد مختلط من أكسيدي الكوبالت والثوريوم، وتفاعلات تكسير الهيدروكربونات بوجود حفازات أكسيدية حمضية مثل الألومينا، وتفاعلات الهدرجة المختلفة بوجود حفاز معدني مثل النيكل والبلاتين والبلاديوم وغيرها، كما في التمثيل التالي:



يتضمن الحفز بالسطوح الصلبة تأثيرات خاصة بيّن السطح والجزيئات المتفاعلة ويجب أولاً أن تُمتّز الجزيئات المتفاعلة أو بعضها على سطح الصلب قبل أن تتفاعل وذلك بفعل قوى الامتزاز، ففي مثالنا السابق يمتز كيميائياً أولاً الهيدروجين بشكل ذرات (يحدث كسر للرابطة H – H) ومن ثم يمكن أن يمتز الايتلين بالمركز المجاور لذرة هيدرجين ثم يتشكل مركب مرحلي ممتز والذي يأخذ ذرة الهيدرجين الممتزة الثانية ويعطي الناتج النهائي الايتان، لاحظ انخفاض الطاقة التنشيطية للتفاعل الحفزي غير المتجانس. ويجب التذكر دائماً أنه من مادة متفاعلة واحدة يمكن أن نحصل

على نواتج مختلفة تماماً تبعاً للحفاز المستخدم، مثل تفاعلات اللايتانول على سطوح صلبة مختفة والتي ذكرناها سابقاً، وهذا يؤكد على الفعل الانتقائي للحفاز الصلب المستخدم.

1-8: آليات التفاعلات السطحية: Mechanisms of Surface Reactions

يتم التفاعل على سطح صلب وفقاً **للانغموير وهينشيلوود** ومن بعدهما دي بور بعدة مراحل متتالية وذلك وفقاً لنظرية الامتزاز في الحفز غير المتجانس إذ يحوي الحفاز على مراكز فعالة وفراغات حرة التي ترتبط بها الجزيئات المتفاعلة، وهي التالية:

- مرحلة انتشار المواد المتفاعلة من مزيج التفاعل إلى سطح الحفاز، وهذه المرحلة تتألف من مرحلتين في حالة الأجسام الصلبة المسامية: انتشار المواد المتفاعلة من عمق الطور إلى السطح الخارجي للحفاز، ومن ثم انتقالها إلى السطح الداخلي حيث تتموضع المراكز الفعالة.
- مرحلة امتزاز المواد المتفاعلة على المراكز الفعالة الموجودة على سطح الحفاز.
- مرحلة حدوث التفاعل الكيميائي بين المواد المتفاعلة الممتزة على السطح، إذ يتشكل معقد مرحلي سطحي أولاً ثم يعطي النواتج.
- مرحلة مج (أو انتزاز) نواتج التفاعل أو انفصالها من السطح.
- مرحلة انتشار نواتج اتفاعل بعيداً عن السطح إلى عمق الطور.

تحدث هذه المراحل بسرعات مختلفة والمرحلة الأبطأ ستحدد سرعة التفاعل. تكون عمليات الانتشار في الطور الغازي غير منشطة غالباً، والانتشار يتعلق بـ $(T)^{1/2}$ وفقاً للنظري الحركية للغازات. بينما العملية غير المتجانسة فتتطلب طاقة تنشيطية معتبرة حيث أنّ سرعة التفاعل تتناسب مع عامل بولتزمان $e^{-E/RT}$ وهو يتأثر بشكل كبير بدرجة الحرارة, وهذا يعني أنّ عمليات الانتشار تكون أسرع من التفاعل الكيميائي ولا يمكن أن تكون محدّدة لسرعة التفاعل، إلا في بعض العمليات التي تتضمن حفازات مسامية. وبما أنّ الانتشار في المحاليل يكون أبطأ من الطور الغازي فإنّه يمكن أحياناً أن تكون عملية الانتشار محددة لسرعة التفاعلات في الجمل صلب/ سائل وهي نادرة.

تكون عمليات الامتزاز أو المج أكثر احتمالاً لأن تكون الخطوات البطيئة في التفاعلات السطحية إذ إنّ كليهما من الممكن أن يتطلب طاقة تنشيطية معتبرة. والطاقة التنشيطية للمج تكون عالية نوعاً ما، لذا من المحتمل أن تكون في كثير من التفاعلات السطحية هي الخطوة المحدّدة لسرعة التفاعل. وعملياً ليس من المناسب دوماً فصل المرحلتين (3) و(4) عن بعضها بعضاً لأنّنا لا نستطيع دوماً معرفة سرعة مج النواتج، لذا فإنّه يعتبر التفاعل على السطح معطياً النواتج الغازية كخطوةٍ واحدةٍ. إنّ هذه الفرضية هي الأساس الذي اعتمده **لانغموير وهنشيلوود** لمعالجة التفاعلات السطحية، والتي تتضمن التالي:

1- الحصول على تعبير لتراكيز المواد المتفاعلة على السطح.

2- التعبير عن سرعة تشكل النواتج بدلالة التراكيز السطحية.

3- التعبير عن سرعة تشكل النواتج بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة.

تكون العملية السطحية عندما توجد مادة واحدة فقط هي تحوّل أحادي الجزيئة بسيط بحيث تمتز الجزيئة على مركز امتزازي قبل التفاعل. ويمكن احياناً عندما توجد جزيئة ثنائية الذرة أو أكثر أن تمتز على مركزين امتزازين متجاورين. أما إذا كان هناك مادتين متفاعلتين فإما أن يحدث امتزاز لكليهما في المرحلة الأولى ثم يتشكل مركب سطحي فعال والذي يعطي النواتج ، أو تمتز أولاً إحدى المادتين والتي تتفاعل مع الجزيئة الثانية والقادمة من عمق الطور.

مكتبة A to Z