



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمزة لخضر بالوادي

التخصص: هندسة طرائق

السنة: ثلاثة ليسانس

المقياس: الحركية والمحاضرات المتجانسة

السداسي: الخامس

الموسم الجامعي: 2021/2020

# الجزء الأول

حركية وسرعة التفاعل

## الكيمياء الحركية

### 1- مقدمة:

الكيمياء الحركية تهتم بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية و الآلية التي تحدث عن طريقها و يمكن تصنيف التفاعلات الكيميائية حسب سرعتها إلى:

- **التفاعلات السريعة** مثل تفاعلات:

\* ترسب الهيدروكسيدات المعدنية

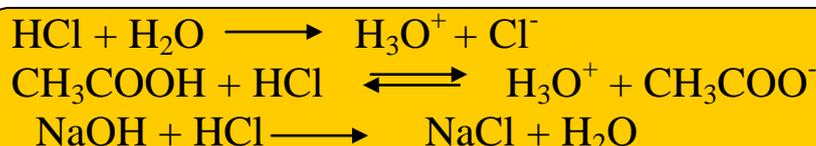
\* ترسب الكباريت المعدنية

\* ترسب الأملاح المعدنية

\* تفاعلات التعديل

\* تفاعلات انطلاق الغازات

التفاعلات السريعة تحدث في وقت قصير وتطورها صعب المتابعة وقد يكون التفاعل السريع تام أو غير تام التفاعل السريع جدا يتم في زمن من الدرجة  $10^{-8}$  ثانية

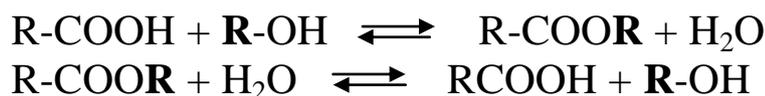


- **التفاعلات البطيئة** تكون عندما يستمر التفاعل عدة ثواني أو دقائق و بطيئاً جدا عندما يدوم عدة ساعات حتى عدة أيام أو سنوات ، وهذه التفاعلات ويمكن أن تكون تامة أو غير تامة.

أمثلة:

- تفاعل  $(\text{Zn} + \text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-)$  حيث تختفي ذرات Zn المكونة لسطح المعدن و بعدها تليها الذرات المتواجدة بالطبقات الداخلية.

- تفاعلات الأسترة و حلمهة الأستر من بين التفاعلات البطيئة جدا.



وهي تفاعلات بطيئة ، لا حرارية ، عكوسة وتأخذ زمن طويل حتى تبلغ حالة التوازن.

- أكسدة  $\text{Fe}^{++}$  إلى  $\text{Fe}^{+++}$  بأكسجين الهواء الجوي أو ما يعرف بتآكل الحديد ( الصدأ )

### 2- سرعة التفاعل:

#### 2.1- تعريف سرعة التفاعل

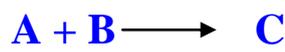
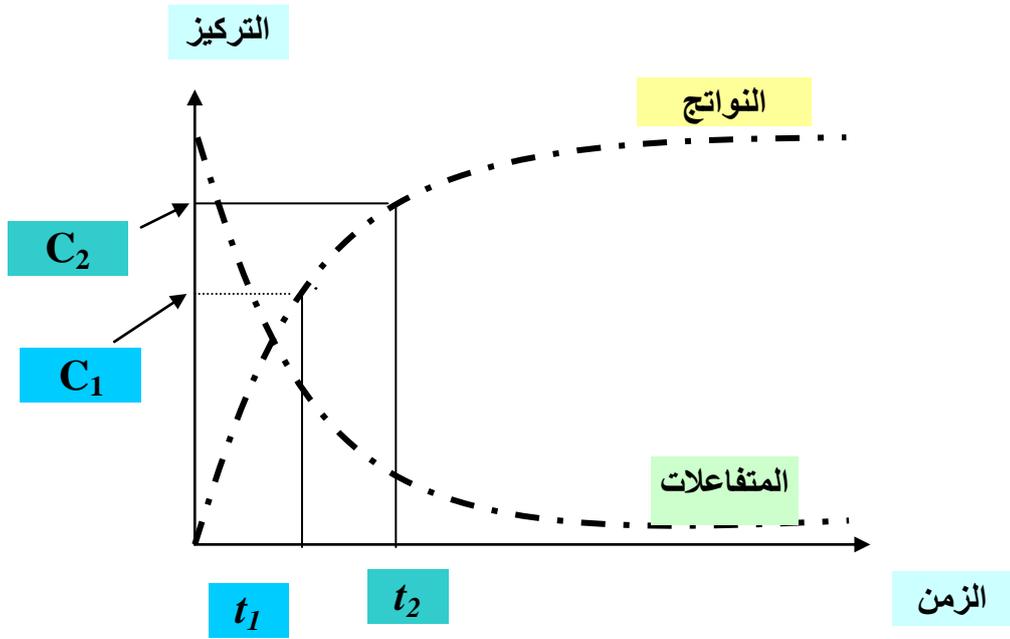
يمكن تقدير سرعة التفاعل الكيميائي كميًا متابعة التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة في وحدة



الزمن، مثلا التفاعل :

يمكن قياس سرعة هذا التفاعل بمتابعة التركيز [A] أو التركيز [B] أو [C] بدلالة الزمن والتي نمثلها

بالمنحنى التالي :



أ- السرعة المتوسطة :

$$V_{\text{moy}} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad \text{: بالنسبة للنواتج}$$

$$V_{\text{moy}} = -\frac{A_1 - A_2}{t_2 - t_1} \quad \text{: بالنسبة للمتفاعلات}$$

$$V_{\text{moy}} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

ب- السرعة اللحظية :

تعرف رياضيا أنها تساوي نهاية السرعة المتوسطة ( $V_{\text{moy}}$ ) لما تقترب من  $t_2$  أو بعبارة أخرى لما  $\Delta t$  يؤول إلى الصفر ونعبر عنها بالقانون التالي :

$$V_t = (\Delta C / \Delta t) \quad \Delta t \longrightarrow 0$$

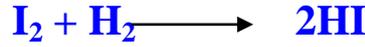
$$V_t = d[C]/d[t] = \text{tg } \alpha$$



مثال 1:

$$V_{\text{moy}} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \text{: السرعة المتوسطة}$$

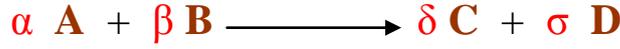
$$V_t = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad \text{: السرعة اللحظية}$$



مثال 2:

$$V_t = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

في الحالة العامة



$$V_t = + 1/\delta. \frac{d[\text{C}]}{dt} = + 1/\sigma. \frac{d[\text{D}]}{dt} = -1/\alpha. \frac{d[\text{A}]}{dt} = - 1/\beta. \frac{d[\text{B}]}{dt}$$

الإشارة ( - ) تدل على إختفاء المادة .

الإشارة ( + ) تدل على ظهور المادة .

## 2.2- قياس سرعة التفاعل :

### أ- الطرق الكيميائية :

نتابع تغير تركيز مادة متفاعلة أو أكثر وذلك بالمعايرة الكيميائية التقليدية ( المعايرة حمض - أساس ، المعايرة أكسدة - إرجاع ... )

**تنبيه:** يجب تحديد بدقة اللحظة الموافقة للمعايرة من أجل تحديد بدقة التغير في تركيز المادة المتفاعلة.

### ب- الطرق الفيزيائية :

يمكن في كل مرة ربط تغير خاصية فيزيائية من خواص المزيج التفاعلي ، بتغير أحد المكونات وإستخدام هذه الخاصية من أجل متابعة التفاعل.

- تغير الضغط والحجم :



ليكن التفاعل التالي :

في حجم ثابت للجملة الكيميائية ، يمكن أن نربط تغير عدد مولات الإيثان المتفكك بتغير الضغط.

- تغير الخواص الضوئية :

يتم ذلك بإستخدام مقياس الإستقطاب ( دراسة القدرة الدورانية ).

**مثال:** التحلل المائي للسكروز



نستنتج مختلف التراكيز من خلال قياس القدرة الدورانية.

- تغير الخواص الكهربائية :

يسبب التغير في طبيعة الشوارد وعددها تغيرا في الناقلية الكهربائية للمحلول .

**مثال:** معايرة حمض الإيثانويك بالصود



### 3 - قوانين سرعة التفاعل

#### 1.3- دراسة رتبة التفاعل

##### أ- تعريف رتبة التفاعل:

#### مفهوم رتبة التفاعل: **Ordre de Reaction**

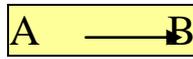
من أجل وضع علاقة أوضح بين سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات أو النواتج نعتمد على قياسات تجريبية دقيقة مأخوذة عند حرارة ثابتة

**مثال:**  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$  هذا التفاعل من الرتبة (1) ،

وتشترك فيه جزيئتان إلا أن جزيئ  $C_6H_{12}O_6$  هو الذي يحدد سرعة التفاعل باعتبار أن تركيز الماء ليس له تأثير على السرعة ، إذن التفاعل من الرتبة الأولى، وعبارة السرعة :

$$V = \frac{d[C_6H_{12}O_6]}{dt} = -\frac{d[C_{12}H_{22}O_{11}]}{dt}$$

وبعبارة أخرى :  $V = k[C_{12}H_{22}O_{11}]^1$



**الحالة العامة :**

$$V = d[B]/dt = - d[A]/dt ; \quad V = k[A]^n$$

رتبة التفاعل  $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   
السرعة  $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   
ثابت السرعة  $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   $\uparrow$   
تركيز المتفاعل



**مثال:**

- تفاعل من الرتبة 1:  $V = k[A]^0.[B]$  .....
- تفاعل من الرتبة 1:  $V = k[A]$  .....
- تفاعل من الرتبة 2:  $V = k[A]^2$  .....
- تفاعل من الرتبة 2:  $V = k[A].[B]$  .....
- تفاعل من الرتبة 1:  $V = k[B]$  .....
- تفاعل من الرتبة 2:  $V = k[B]^2$  .....
- تفاعل من الرتبة 3:  $V = k[A]^2[B]$  .....

وبصورة عامة ليكن التفاعل التالي :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \lambda D$

حيث : A، B تمثل المتفاعلات و C، D تمثل النواتج و  $\lambda$  ،  $\gamma$  ،  $\beta$  ،  $\alpha$  المعاملات الستوكيومترية.

فإن علاقة سرعة التفاعل كما يلي :  $V_i = k [A]^m [B]^n$

حيث :  $V_i$  : سرعة التفاعل وتتعلق بتركيز المواد المتفاعلة .

$k$  : ثابت السرعة الذي يتعلق فقط بالحرارة .

$m$  و  $n$  : أعداد موجبة قد تكون صحيحة أو عشرية .

نسمي  $m$  : الرتبة الجزيئية للتفاعل الخاصة بالمتفاعل A .

$n$  : الرتبة الجزيئية للتفاعل الخاصة بالمتفاعل B .

نسمي المقدار  $m + n$  : الرتبة الكلية للتفاعل .

**ملاحظة:** لا يمكن تحديد  $m$  و  $n$  إلا تجريبيا وهما يختلفان عن المعاملات الستوكيومترية.

## ب- تفاعل الرتبة المعدومة ( الرتبة صفر ):

ليكن التفاعل التالي :  $A \rightarrow B$  الذي تكتب سرعته بالشكل التالي :

$$\left. \begin{aligned} V &= k[A]_0 = k \\ V &= - d[A] / dt \end{aligned} \right\} - d[A] / dt = k$$

و منه نحصل على :  $- d[A] = k dt$

نكامل طرفي المعادلة عند الشروط الابتدائية (  $t = 0$  و  $[A] = [A]_0$  ) إلى أن نصل إلى العلاقة:

$$[A]_0 - [A] = kt$$

### تعيين ثابت السرعة $k$ :

هناك طريقتين لتعيين ثابت السرعة ( الطريقة التحليلية والطريقة البيانية )

#### • الطريقة التحليلية :

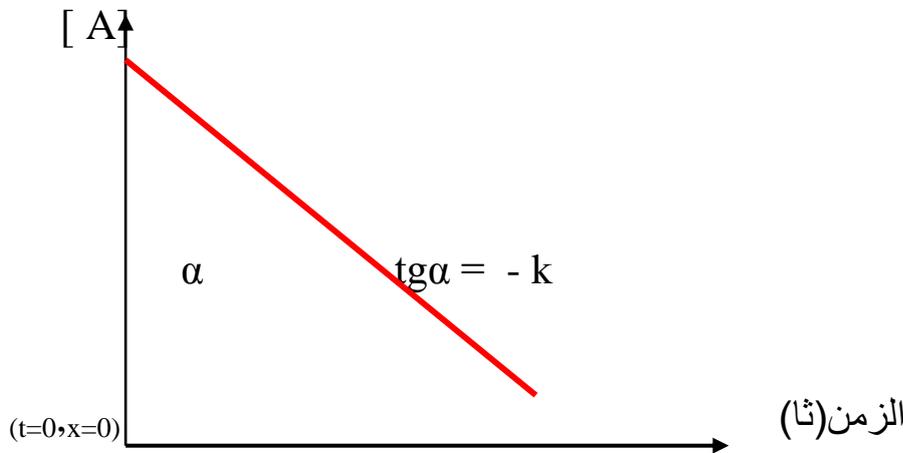
من العلاقة السابقة نجد :  $k = ( [A]_0 - [A] ) / t$

نحسب قيمة ثابت السرعة من اجل قيم مختلفة لـ  $[A]$  و  $t$  الزمن الموافق و نأخذ متوسط قيم  $k$  المحسوبة.

#### • الطريقة البيانية :

من العلاقة السابقة نجد :  $[A] = -k t + [A]_0$

ورسم منحنى الدالة :  $[A] = f(t)$  يعطي مستقيم ميله يساوي  $(-K)$ .



$$\text{الميل} = \text{tg}\alpha = -k \rightarrow k = -\text{tg}\alpha$$

$$k = -( [A]_2 - [A]_1 ) / t_2 - t_1$$

### تعيين زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ :

عند زمن نصف التفاعل يكون تركيز المركب A يساوي نصف التركيز الابتدائي :

$$[A] = [A]_0 / 2$$

$$[A]_0 - [A] = kt$$

$$[A]_0 / 2 = [A]$$

$$[A]_0 - [A]_0 / 2 = k t_{1/2}$$

$$[A]_0 / 2 = k t_{1/2} \rightarrow t_{1/2} = [A]_0 / 2 k$$

**ملاحظة:** زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  يتناسب طرديا مع التركيز الابتدائي للمركب A.

### تطبيق:

نتابع تغير تركيز المركب A الذي يتم وفق تفاعل الرتبة المعدومة. التجربة أعطت النتائج التالية :

t(mn)	0	10	20	30	40	50	60
[A]Mole/L	1.68	1.42	1.20	0.94	0.7	0.46	0.22

1- أحسب ثابت السرعة k بالطريقتين التحليلية والبيانية .

2- أحسب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  .

**الحل :** حساب ثابت السرعة k :

أ- بالطريقة التحليلية: نحسب قيمة k من أجل قيم مختلفة للتركيز [A] و الزمن t الموافق .

$$k = [A]_0 - [A] / t$$

$$k_1 = 1.68 - 1.42 / 10 - 0 = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ mole / l.mn}$$

$$k_2 = 1.68 - 1.2 / 20 = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mole / l.mn}$$

$$k_3 = 1.68 - 0.94 / 30 = 2.46 \cdot 10^{-2} \text{ mole / l.mn}$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 / 3 = 2.49 \cdot 10^{-2} \text{ mole / l.mn}$$

ب - بالطريقة البيانية: نرسم المنحنى  $[A] = f(t)$

$$\text{الميل} = \text{tg} \alpha = -k \rightarrow k = -\text{tg} \alpha$$

$$k = -([A]_2 - [A]_1) / t_2 - t_1$$

$$k = - (0.94 - 1.44) / 30 - 10 = 0.5 / 20 = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mole / L .mn}$$

**ملاحظة:** يتم تناول التفاعل من الرتبة الأولى وكذا التفاعل من الرتبة الثانية بنفس الطريقة

### 2.3- تعيين رتبة التفاعل:

توجد طريقتين ( استعمال الصيغة التكاملية و الصيغة التفاضلية للسرعة )

#### أ- استعمال الصيغة التكاملية لسرعة التفاعل:

نبحث عن الدالة التي تتغير خطيا مع الزمن و منه نستطيع استنتاج رتبة التفاعل.

مثال:

نتابع تفكك  $\text{NO}_2$  الذي يعطى  $\text{NO}$  و  $\text{O}_2$  و التجربة أعطت النتائج التالية:

t (دقيقة)	0	10	20	30	40
$[\text{NO}_2]$ (مول/ل)	$10.5^{-2}$	$10.4^{-2}$	$10.3.3^{-2}$	$10.2,85^{-2}$	$10.2,5^{-2}$

ما هي رتبة هذا التفاعل؟

1- نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة المعدومة لذلك نرسم المنحنى  $[\text{NO}_2] = f(t)$  حسب هذه القيم للتجربة ، المنحنى  $[\text{NO}_2] = f(t)$  يختلف عن مستقيم و بالتالي نستنتج أن هذا التفاعل ليس من رتبة الصفر (المعدومة).

2 - نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الأولى لذلك نرسم المنحنى  $\text{Log} [\text{NO}_2] = f(t)$

t (دقيقة)	0	10	20	30	40
$[\text{NO}_2]$ (مول/ل)	-1.30	-1.39	-1.48	-1.54	-1.60

حسب هذه القيم، فان رسم الدالة  $\text{Log} [\text{NO}_2] = f(t)$  لا يعطي خط مستقيم و بالتالي نستنتج أن هذا التفاعل ليس من الرتبة الأولى.

3- نبحث إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الثانية لذلك نرسم المنحنى  $\frac{1}{[\text{NO}_2]} = f(t)$

t (دقيقة)	0	10	20	30	40
$\frac{1}{[\text{NO}_2]}$ (مول/ل)	20	25	30	35	40

نلاحظ حسب هذه القيم أن المنحنى:  $\frac{1}{[\text{NO}_2]} = f(t)$  هو خط مستقيم.

$[\text{NO}_2]$

ونستنتج أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية.

## ب- طريقة زمن نصف التفاعل:

من خلال تغيير زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  مع التركيز الابتدائي نستطيع مباشرة تعيين رتبة التفاعل.  
**مثال:** انطلاقا من قيم تجريبية مختلفة ل  $t_{1/2}$  و التركيز الابتدائي الموافق لتفاعل ما:

التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة (مول/ل)				
$t_{1/2}$ زمن نصف التفاعل (ساعة)				

عين رتبة هذا التفاعل؟

- إذا كان هذا التفاعل من الرتبة صفر نجد أن زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  يتناسب طردا مع التركيز الابتدائي.

- إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الأولى نجد أن زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  لا يتعلق بالتركيز الابتدائي .

- إذا كان هذا التفاعل من الرتبة الأولى نجد أن زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  يتناسب عكسا مع التركيز الابتدائي ، و نتأكد من ذلك بحساب ثبات السرعة  $k$  .

## ب- استعمال الصيغة التفاضلية للسرعة:

بصفة عامة يعطى قانون السرعة بالعلاقة التالية:

$$V = k [A]^n$$

ندخل اللوغاريتم على هذه العلاقة

$$\text{Log}V = \text{Log} k [A]^n$$

$$\text{Log}V = \text{Log} k + \text{Log}[A]^n$$

$$\text{Log}V = \text{Log} k + n \text{Log}[A]$$

$$\text{Log}V = n \text{Log}[A] + \text{Log} k$$

رسم المنحنى ( $\text{Log}V = f(\text{Log}[A])$ ) يعطي مستقيما لا يمر من المبدأ و ميل هذا المستقيم يكون مساويا لرتبة التفاعل.

## 4- تأثير الحرارة على سرعة التفاعل

من العوامل الحركية المؤثرة على سرعة التفاعلات الكيميائية درجة الحرارة استنتج أرينيوس بالتجربة وبالحساب علاقة سرعة التفاعل من خلال ثابت السرعة بدلالة درجة الحرارة  $T$

$$k = A.e^{-Ea/RT}$$

حيث :  $Ea$  : طاقة التنشيط بالحريرة ،  $k$  : ثابت سرعة التفاعل  
 $R$  : ثابت الغازات الكاملة = 2 ،  $T$  : درجة الحرارة المطلقة (بالكلفن)  
 $A$  : ثابت التكامل وله نفس وحدة ثابت السرعة  $k$

#### 1.4- تحديد طاقة التنشيط Ea بيانيا :

نستعمل اللوغاريتم لطرفي علاقة أرينيوس :  $\ln k = \ln A e^{-Ea/RT}$

$$\ln k = \ln A - Ea/RT$$

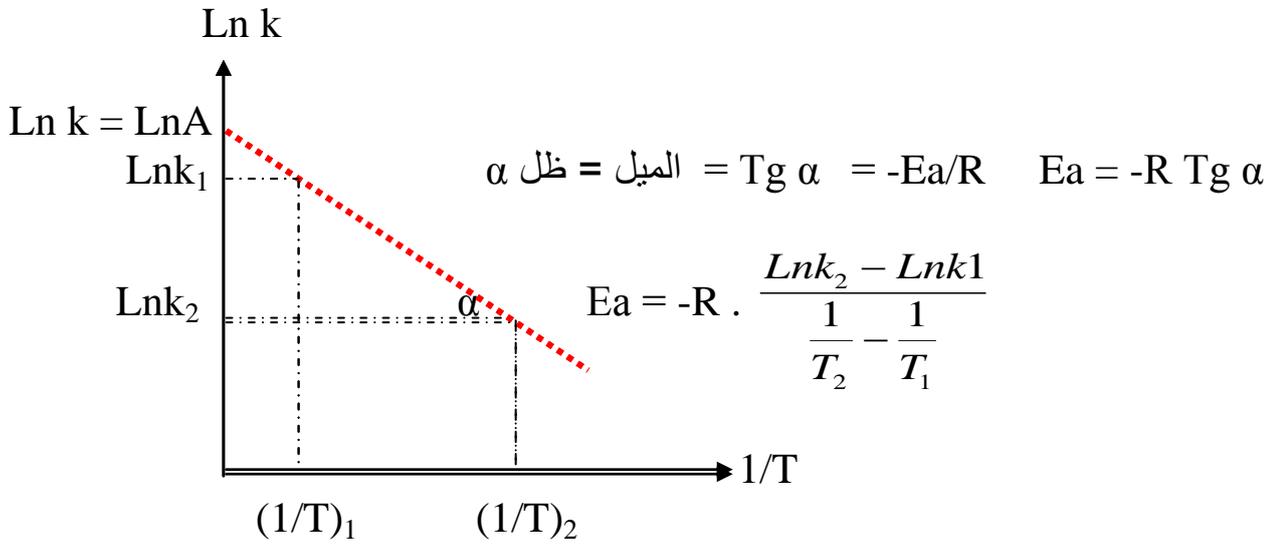
$$\ln k = -Ea/R \cdot 1/T + \ln A$$

$$2,303 \log k = -Ea/R \cdot 1/T + 2,303 \log A$$

أ- التمثيل البياني للعلاقة  $\ln k = -Ea/R \cdot 1/T + \ln A$

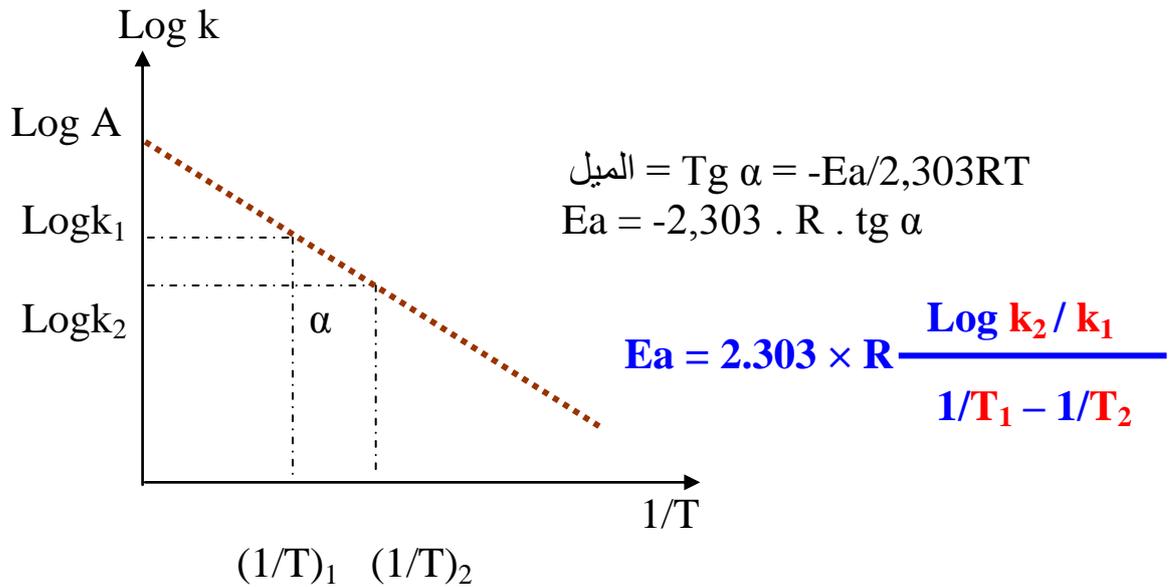
وهي من الشكل  $Y = aX + b$

أي نرسم العلاقة  $\ln k = f(1/T)$  بدلالة  $1/T$  أي :



ب- التمثيل البياني للعلاقة  $\log k = -Ea / 2,303RT + \log A$

نرسم المنحنى البياني  $\log k = f(1/T)$



#### 2.4- تحديد طاقة التنشيط $E_a$ تحليليا:

لحساب قيمة طاقة التنشيط  $E_a$  نقيس ثابت السرعة عند نقطتين مختلفتين  $T_1$  و  $T_2$

عند  $T_1$  ←  $k_1$  ، عند  $T_2$  ←  $k_2$

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT_1} \quad \text{عند } T_1$$

$$k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT_2} \quad \text{عند } T_2$$

$$E_a = 2.303 \times R \frac{\text{Log } k_2 / k_1}{1/T_1 - 1/T_2}$$

## تمارين تطبيقية

### تمرين 1:

نتابع تغير تركيز المركب (A) الذي يتم وفق تفاعل من الرتبة المعدومة (صفر) ، نتائج التجربة أعطت القيم التالية :

60	50	40	30	20	10	0	t بالدقائق
0,22	0,46	0,70	0,94	1,20	1,42	1,68	[A] مول / ل

- 1 - أوجد قيمة ثابت السرعة K بالطريقتين التحليلية والبيانية .
- 2 - أحسب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  .

### الإجابة:

1- حساب ثابت السرعة k .

\* الطريقة التحليلية :

$$k = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

\* الطريقة البيانية:

$$k = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{mn}$$

2- زمن نصف التفاعل

$$t_{1/2} = 33 \text{ mn} + 36 \text{ s} .$$

### تمرين 2:

يتفكك  $\text{N}_2\text{O}_5$  كما يلي :  $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  ، هذا التفاعل من الرتبة الأولى ، نتابع هذا التفكك بقياس الضغط بـ: (ملم زئبق)

120	60	20	10	0	الزمن (دقيقة)
10	60	192	259	348	ضغط $\text{N}_2\text{O}_5$

- 1 - حدد قيمة ثابت السرعة k بالطريقتين : التحليلية والحسابية .
- 2 - أحسب زمن نصف التفاعل :  $t_{1/2}$  .

### الإجابة:

1- حساب ثابت السرعة k .

\* الطريقة التحليلية :

$$k = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

\* الطريقة البيانية :

$$k = 2,95 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

2- زمن نصف التفاعل

$$t_{1/2} = 23 \text{ mn} + 23,4 \text{ s} .$$

### تمرين 3:

يتفكك  $\text{NO}_2$  إلى  $\text{NO}$  و  $\text{O}_2$  وفق التفاعل الآتي :  $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  ، فتحصلنا على النتائج التالية : (التفاعل من الرتبة الثانية)

الزمن (دقيقة)	0	5	10	15	20
$[\text{N}_2\text{O}_5]$ مول/ل	0,1	0,017	0,009	0,0062	0,0047

- 1 - أحسب ثابت السرعة  $k$  بالطريقتين البيانية والتحليلية .
- 2 - أحسب زمن نصف التفاعل  $t_{1/2}$  .

### الإجابة:

- 1 - حساب ثابت السرعة  $k$  .  
\* الطريقة التحليلية :

$$k = 9,98 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}.$$

- \* الطريقة البيانية :

$$k = 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$

- 2- زمن نصف التفاعل

$$t_{1/2} = 1 \text{ mn}$$

# الجزء الأول

المحفزات المتجانسة

## الحفز الكيميائي Chemical Catalysis

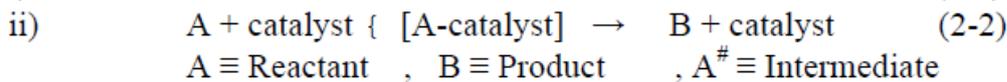
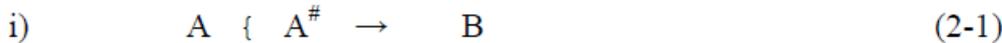
هي عملية تسريع للتفاعل الكيميائي، أي زيادة معدل خروج النواتج، من خلال إضافة مادة تسمى المادة الحافزة Catalyst لا تستهلك في التفاعل ولا تبدؤ. وتقوم المادة الحافزة بتغيير مسار التفاعل والاشتراك فيه ثم الخروج مرة ثانية. وتكون طاقة تنشيط مسار التفاعل المحفوز أقل من تلك التي يحتاج إليها التفاعل غير المحفوز. وعملية الحفز الكيميائي لها أهمية اقتصادية كبرى في كثير من الصناعات، حيث أن زيادة سرعة إنتاج المواد واستهلاك طاقة أقل هي من متطلبات الجدوى الاقتصادية للمشروعات. وكثيرة هي الصناعات التي تحتاج إلى مواد حافزة وبدونها لا تقوم هذه الصناعات، ومنها صناعة الأسمدة النتروجينية عبر تحضير الأمونيا، وإنتاج الأحماض المعدنية مثل الكبريتيك و النيتريك، و صناعة تكسير البترول، و صناعة البلمرات مثل البولي إيثيلين، و صناعة هدرجة الزيوت و الهيدروكربونات غير المشبعة. و تعد الأنزيمات أرقى المواد الحافزة للتفاعلات الحيوية مثل عملية الهضم و بناء البروتين و تمثيل المواد الغذائية.

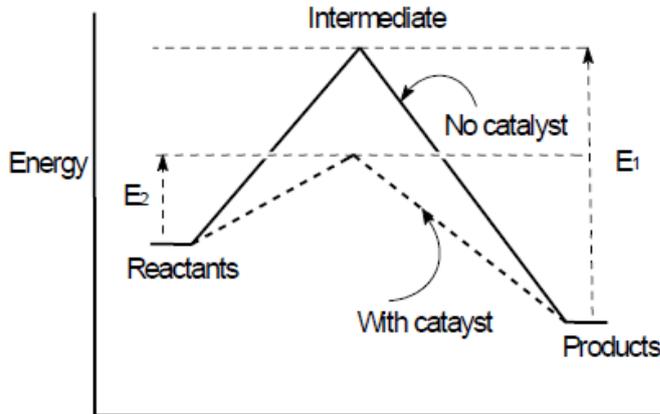
### المادة الحافزة:

هي أي مادة تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي و لا تُستهلك و لا تبدأ التفاعل. إذا قلت المادة من سرعة التفاعل تُسمى مادة حافزة سلبية negative catalyst.

### كيفية عمل المادة الحافزة:

يسير التفاعل الكيميائي عادة في مسار يشمل عدة خطوات تحتاج كل خطوة إلى طاقة للتشيط. و كلما كانت طاقة تنشيط التفاعل عالية نتوقع أن يكون التفاعل بطيء و يحتاج إلى مدد بالحرارة لزيادة سرعته. في وجود مادة حافزة جيدة للتفاعل تدخل المادة الحافزة في خطوة أو أكثر من خطوات التفاعل المؤثرة في تحديد سرعته. و يشمل ذلك تكوين مواد وسيطة بين المادة الحافزة و المواد المتفاعلة، ثم يتم في خطوات تالية استرجاع المادة الحافزة و ظهور المواد الناتجة. و المحصلة هي زيادة معدل خروج جزيئات النواتج و استهلاك طاقة أقل مقارنة بحالة التفاعل غير المحفوز. و يصور شكل (2-1) عملية الحفز بطريقة مبسطة، حيث يلاحظ أن التفاعل غير المحفوز يحتاج إلى طاقة تنشيط  $E_1$  أعلى من طاقة تنشيط التفاعل المحفوز  $E_2$ . و يمكن كتابة معادلتين للتعبير عن التفاعل غير المحفوز (i) و التفاعل المحفوز (ii) كما يلي:





شكل (2-1): طاقة التنشيط في حالتي التفاعلين المحفوز و غير المحفوز

لاحظ أن الحافز يجب أن يدخل التفاعل و يخرج ثانية، أي لا يُستهلك و لا يدخل في تركيب المواد الناتجة. و بجانب هذا التأثير الحفزي السابق شرحه فإن هناك حفز من نوع آخر يخص تفاعلات الإلكتروليتات، و يعرف بتأثير الملح الحفزي catalytic salt effect و سيشرح فيما بعد. و بغرض تسهيل الدراسة يمكن تقسيم الحفز الكيمياءى إلى قسمين: الحفز المتجانس و الحفز غير المتجانس، و ذلك حسب طبيعة الوسط الذي يتم فيه التفاعل و الحالة الفيزيائية التي تتواجد عليها المواد المتفاعلة و المادة الحافزة.

### ١. الحفز المتجانس:

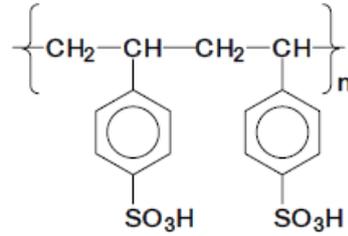
يقصد به الحفز الذي يتم في المحاليل و أشباهها مثل الغرويات، و تكون المادة الحافزة و المواد المتفاعلة ذاتية في مذيب مناسب. و عادة تزيد سرعة التفاعل المحفوز طرديا مع زيادة تركيز المادة الحافزة. و من هذه الحوافز الهامة الأحماض و القلويات، و المواد المؤكسدة و المختزلة و المترابكات و غيرها، و حوافز البلمرة، و أخيرا الأنزيمات.

#### الأحماض و القواعد:

هناك كثير من التفاعلات التي يتم التحكم في سرعتها من خلال الحفز بالأحماض و القواعد أو بعبارة أكثر مباشرة من خلال التحكم في الأس أو الرقم الهيدروجيني pH. و يتم ذلك عبر إطلاق أيونات الهيدروجين  $H^+$ ، أو بصورة أكثر واقعية  $H_3O^+$ ، عند استخدام حمض كمادة حافزة. كما تعمل القواعد كمواد حافزة عبر استقبال هذا الأيون أو إطلاق أو توليد أيون  $OH^-$  في الوسط. و قد يدخل الحمض أو القاعدة مباشرة في التفاعل و يخرج في خطوة تالية بعد إتمام دوره كمادة حافزة.

و بجانب الأحماض و القواعد البسيطة التركيب مثل أحماض الهيدروكلوريك و الخليك، و مثل هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد الأمونيوم، فقد تستخدم البلمرات المحتوية على مجموعات فعالة

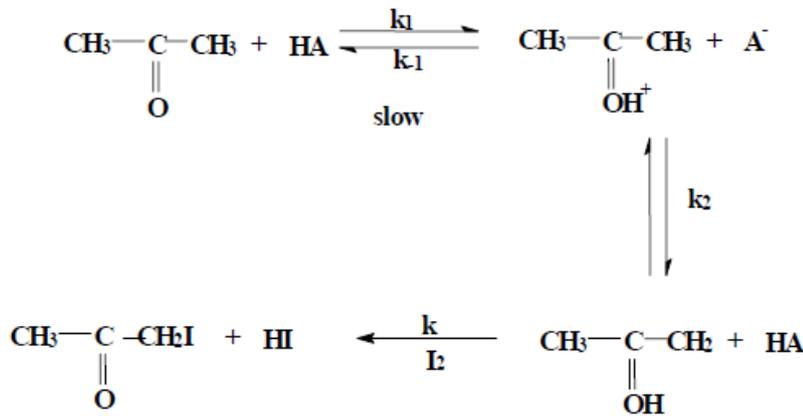
مثل الكربوكسيليك -COOH و السلفونيك -SO<sub>3</sub>H. ومن أمثلة ذلك استخدام بولي استيرين سلفونيك polystyrenesulfonic acid في حفز التميؤ الحمضي للاستر.



Polystyrenesulfonic acid

مثال ١: هلجنة الأسيتون

تتأثر سرعة عملية هلجنة الكيتونات (RCOR') و الألدهيدات (RCHO) بالرقم الهيدروجيني، ويُعتبر الحمض أو القاعدة مادة حافزة، و تكون سرعة التفاعل أبطأ ما يمكن في الوسط المتعادل وتزيد السرعة مع زيادة تركيز الحمض أو القاعدة. و الهلجنة halogenation هي استبدال ذرة هيدروجين من المركب العضوي بذرة هالوجين، مثل اليود أو البروم أو الكلور أو الفلور. ومن الواضح هنا أن ميكانيكية التفاعل المحفوز تعتمد على نوع المادة الحافزة (حمض أم قاعدة).  
أ- في الوسط الحمضي:



و حسب الميكانيكية السابقة تصبح المعادلة المعبرة عن حركية تفاعل الهلجنة في الوسط

الحمضي على الصورة:

$$\text{Rate} = k_2 [\text{CH}_3\text{COHCH}_3^+] [\text{A}^-] \quad (2-3)$$

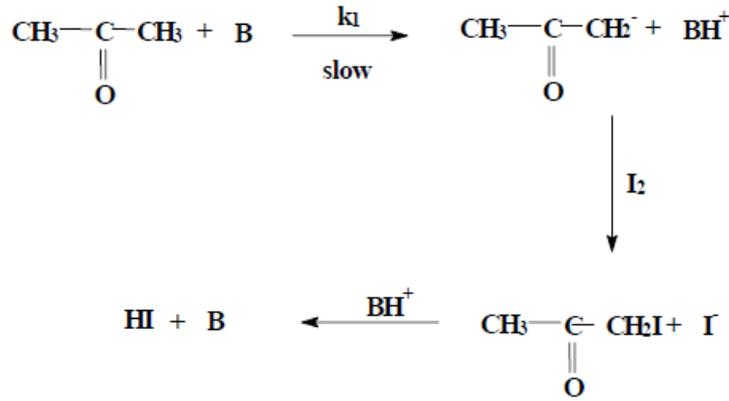
و يمكن الحصول على تركيز  $\text{CH}_3\text{COHCH}_3^+$  باستخدام العلاقة:

$$K_1 = [\text{CH}_3\text{COHCH}_3^+] [\text{A}^-] / [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{HA}] \quad (2-4)$$

$$[\text{CH}_3\text{COHCH}_3^+] = [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{HA}] / [\text{A}^-] \quad (2-5)$$

$$\text{Rate} = k_1 k_2 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{HA}] \quad (2-6)$$

و توضح المعادلة الأخيرة أن سرعة التفاعل Rate تعتمد على تركيز كل من الأسيتون و الحمض.  
 ب- في الوسط القلوي:



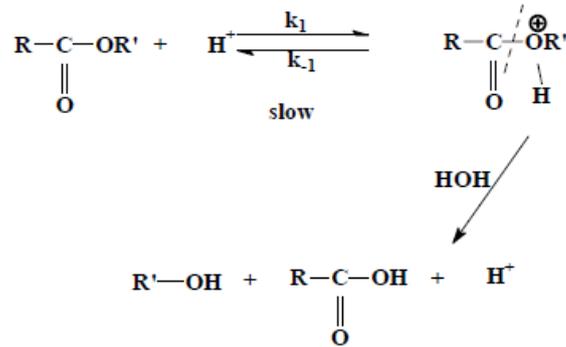
و حسب الميكانيكية السابقة تصبح المعادلة المعبرة عن حركية تفاعل الهلجنة في الوسط القاعدي على الصورة:

$$\text{Rate} = k_1 [\text{acetone}] [\text{base}] \quad (2-7)$$

حيث يتضح أن سرعة التفاعل Rate تعتمد على تركيز كل من الكيتون و القاعدة.

مثال ٢: تميؤ الاستر في الوسط الحمضي

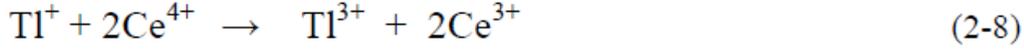
عملية التميؤ هي إضافة الماء، أو بصورة أدق  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  إلى مادة كيميائية فتتحلل المادة إلى نواتج جديدة يدخل في تركيبها الأيونان المكونان للماء. فمثلا تميؤ الملح يُنتج الحمض و القاعدة المكونين للملح، و يُنتج تميؤ الاستر بالمثل الحمض و الكحول المكونين للاستر. و تزيد سرعة عملية تميؤ الاستر مع زيادة تركيز الحمض. و تُفترض الميكانيكية التالية لهذه العملية:



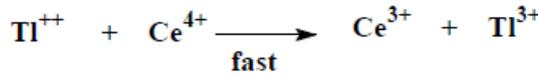
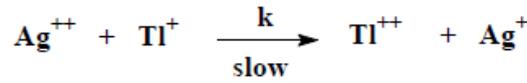
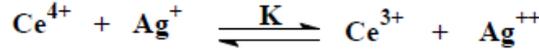
### المواد الريدوكسية Redox catalyst:

هي مواد أو أيونات يتم أكسدةها أو اختزالها أثناء الحفز ، ثم تستعاد الحالة الأصلية في خطوة تالية. و من الأمثلة على هذا النوع من الحفز ما يقوم به أيون الفضة  $Ag^+$  من حفز لأكسدة أيون التليريوم  $Tl^+$  بايون السريك  $Ce^{4+}$ .

التفاعل غير المحفوز:



التفاعل المحفوز يتم وفق الميكانيكية الآتية:



و يمكن استنتاج أن المعادلة الحركية للتفاعل المحفوز على الصورة:

$$\text{Rate} = k [Ag^{++}] [Tl^+] \quad (2-9)$$

$$K = [Ce^{3+}] [Ag^{++}] / [Ce^{4+}] [Ag^+] \quad (2-10)$$

و بالتعويض عن الأيون غير الثابت  $Ag^{++}$  من معادلة الاتزان، نحصل على:

$$\text{Rate} = k K [Tl^+] [Ce^{4+}] [Ag^+] / [Ce^{3+}] \quad (2-11) \square$$

### حفز البلمرة Polymerization catalysis:

لعل أشهر الأمثلة على البلمرة الحفزية في الصناعة هو بلمرة الإيثيلين و الأولفينات عموماً، عند الضغوط العادية، باستخدام حفاز زيغلر و نتا Ziegler-Natta catalysis، و هو ما جعل الأكياس البلاستيكية الشفافة واسعة الانتشار. و يتكون الحفاز من تفاعل هاليدات عناصر انتقالية مثل Ti, Cr, V مع ألكيل alkyl عناصر غير انتقالية مثل Al, Mg. و من المعروف أنه يصعب جداً بلمرة الإيثيلين وغيره من الأولفينات و الحصول على بلمرات ذات وزن جزيئي عالٍ بدون هذا النوع من الحوافز.

### الأنزيمات Enzymes:

هي مواد حافزة للتفاعلات الحيوية داخل جسم الكائن الحي. و الأنزيمات على درجة عالية من التخصص بحيث يحتاج كل نوع من التفاعلات إلى أنزيم خاص به. و تتكون الأنزيمات من جزء بروتيني يسمى الببتيد peptide و جزء يحتوي على مجموعات فعالة هي المسؤولة عن الحفز، حيث تلتصق هذه

المجموعات بالمادة المتفاعلة في أكثر من مكان و تؤدي إلى إتمام تفاعلها. و يعود تخصص الأنزيم إلى التركيب المتباين للأحماض الأمينية المكونة للجزء البروتيني من الأنزيم.

ومن الأمثلة على تفاعلات الأنزيمات:

- تحلل السكر و البروتين و النشويات

- تكوين البروتين

- البناء الضوئي للسكر و النشا

- أكسدة الطعام إلى  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  للحصول على الطاقة

أمثلة على الأنزيمات:

- تمييز السكريات و يقوم بها أنزيم lysozyme

- تحول النظائر و يقوم بها أنزيم isomerase

- نزع الهيدروجين و يقوم بها أنزيم hydrogenase

و قد يكون الأنزيم متخصصاً في مادة واحدة أو مجموعة فعالة واحدة مثل:

- أنزيم L-lactate hydrogenase

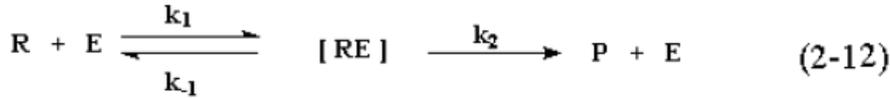
- أنزيم alcohol dehydrogenase

حركية تفاعلات الأنزيمات وفق معادلة ميكلس و منتين Michaelis-Menten:

في كثير من تفاعلات الأنزيمات يمكن وضع الميكانيكية المبينة فيما يلي لوصف تفاعلات

الأنزيمات، حيث E يمثل الأنزيم و R المادة المتفاعلة و RE الوسيط المتكون بين المادة المتفاعلة و الأنزيم

و P هو الناتج. و تسمى تلك النوعية من التفاعلات بتفاعلات التشبع و هي كثيرة الوقوع في الأحياء.



و يمكن استنتاج معادلة ميكلس و منتين الحركية كما يلي:

عند الاتزان يكون تركيز الأنزيم الكلي  $[\text{E}]_t$  موزع بين جزئين، جزء متحد مع المادة المتفاعلة  $[\text{RE}]$

و جزء حر يمكنه المشاركة في الحفز  $[\text{E}]$ :

$$[E]_t = [RE] + [E]$$

$$k_1 [R] [E] = k_{-1} [RE]$$

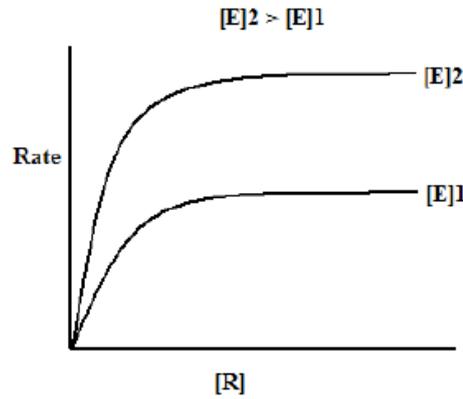
$$[E] = [E]_t - [RE]$$

$$[RE] = \frac{[R] [E]_t}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [R]}$$

$$\text{Rate} = k_2 [RE]$$

$$\text{Rate} = \frac{k_2 [R] [E]}{k_M + [R]} \quad , \quad k_1/k_{-1} = k_M \quad (2-13)$$

و تسمى المعادلة الأخيرة بمعادلة ميكلس و منتين و يسمى الثابت بثابت ميكلس و هو مميز لكل تفاعل بيولوجي. و يمكن تمثيل معادلة ميكلس و منتين بيانيا كما هو موضح في الشكل (2-2). ويتضح من المعادلة أن سرعة التفاعل المحفوز بالأنزيم يزيد مع زيادة تركيز المادة المتفاعلة في البداية ، ثم يقل تأثيرها عند الوصول إلى تركيزات عالية. و لكن سرعة التفاعل تزيد مع زيادة تركيز الأنزيم باستمرار.



شكل (2-2): التمثيل البياني لمعادلة ميكلس و منتين