

تفاعلات التحفيز :

الحفز الكيميائي : هي ظاهرة تغير سرعة التفاعل او تحفيزه بتأثير بعض المواد المسماة بالعوامل المحفزة وقد تصل سرعة التفاعل الى حوالي مليون مرة او اكثر من سرعته في حالة عدم وجود المحفز.

المحفزات : هي مواد كيميائية تضاف بكميات قليلة الى التفاعل الكيميائي بهدف تسريعه دون ان يحدث لها تغير في خواصها الكيميائية رغم امكانية حدوث تغيير في خواصها الفيزيائية.

تسرع المادة المحفزة التفاعلات القابلة للحدوث من الناحية الحركية الحرارية وذلك عن طريق خفض طاقة تنشيط التفاعل.

طاقة التنشيط : هي اقل كمية من الطاقة تحتاجها الجزيئات المتفاعلة للوصول الى المركب النشط وتكوين النواتج.

المادة المحفزة لا تستطيع ان تغير من وضع الاتزان في حالة التفاعلات العكوسة ومن ناحية اخرى ليس بالضرورة للمحفز ان يحفز التفاعل بالتساوي في جميع التفاعلات في مزيج التفاعل. وتعد المواد المحفزة هي المسؤولة عن تسريع التفاعلات الكيميائية في الصناعة حيث تساهم المحفزات في تحسين نوعية المنتج وتخفيض كلفة انتاجه وتدخل في كثير من العمليات مثل تصنيع البتروكيمياويات .

تتميز المواد المحفزة بعد خصائص منها :

- 1- المادة المحفزة لا تشترك في التفاعل وتبقى بدون تغيير الى نهاية التفاعل.
- 2- تحدث كمية صغيرة من المحفز تغيرا كبيرا في التفاعل الكيميائي.
- 3- المادة المحفزة لا تؤثر على وضع الاتزان ولكنها تزيد من سرعة الوصول الى حالة التوازن.
- 4- تتناسب سرعة التفاعل بنسبة معينة مع كمية المحفز المستخدم.
- 5- المادة المحفزة لا تبدأ تفاعل ستحيل الحدوث.
- 6- كل محفز له فعل نوعي خاص به بمعنى ان المحفز الذي يصلح لتفاعل معين قد لا يكون له اي تأثير يذكر على تفاعل اخر.

تقسم المحفزات الى صنفين :

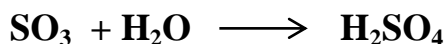
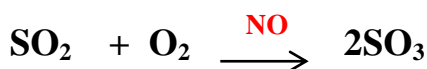
- محفزات غير متجانسة (Heterogenous Catalysts) وهي التي تختلف فيها حالة الطور المحفز عن حالة المواد المتفاعلة .
- المحفزات المتجانسة (Homogeneous catalysts) وهي التي تتشابه فيها حالة المحفز مع حالة المواد المتفاعلة.

من أشهر الأمثلة لاستخدام المحفزات الغير متجانسة هو تحضير المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ باستخدام بعض السطوح الصلبة كالفحم الخشبي .

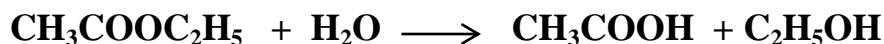
أما المحفزات المتجانسة فبعض تفاعلات معقدات البلاتين (IV) عادةً بطيئة إلا بوجود محفز البلاتين (II) الذي يجعل التفاعل يجري بسهولة ودون الحاجة الى ظروف صعبة و تستخدم حالياً لتحضير مركبات البلاتين الرباعي.

التحفيز المتجانس: يعتبر هذا النوع مألوف في الطور السائل والغازي حيث يكون في هذا النوع العامل المحفز والنظام المتفاعل في طور واحد .

- تحفيز متجانس في الطور الغازي : اكسدة ثاني اوكسيد الكبريت بوجود غاز اوكسيد النترريك كعامل محفز لتحضير ثالث اوكسيد الكبريت المستخدم في تحضير حامض الكبريتيك.

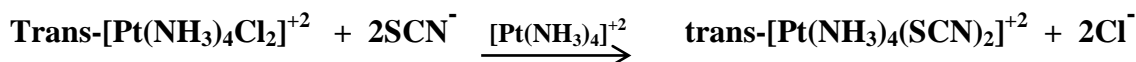


- تحفيز متجانس في الطور السائل : حيث تكون المواد المتفاعلة والعامل المحفز في الحالة السائلة مثال على ذلك تحلل خلاص الاثيل بوجود وسط حامضي مثل حامض الهيدروكلوريك ليعطي حامض الخليك والكحول الاثيلي .



مثال اخر عن التحفيز المتجانس هو اكسدة الاثيلين الى استيلدهايد بوجود كلوريد البلاديوم.

كذلك تفاعلات مركبات البلاتين الرباعي :



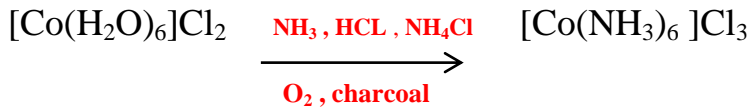
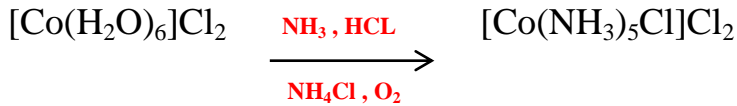
تفاعلات التحفيز المتجانس تتأثر بالتركيز ودرجة الحرارة والضغط حيث انه كلما زاد تركيز المواد المتفاعلة او تركيز العامل المحفز زاد معدل التفاعل المتجانس (علاقة طردية).

كذلك كلما زادت درجة الحرارة زادت سرعة التفاعل المتجانس . اما الضغط فهو يؤثر على التفاعلات المتجانسة في الطور الغازي كذلك يؤثر ايجابا على معدل التفاعل.

كذلك في عمليات هدرجة الالكينات احيانا يتم استخدام التحفيز المتجانس بواسطة معقدات الفلزات الانتقالية حيث يستخدم المركب $\text{RhCl}(\text{pPh}_3)_3$ chlorotris(triphenylphosphine)rhodium كعامل محفز وهو عبارة عن مادة صلبة ذات لون احمر بنفسجي يحصل عليها من تفاعل ثلاثي كلوريد الروديوم RhCl_3 مع زيادة من ثلاثي فنيل فوسفين في محلول الكحول الايثيلي.

التحفيز غير المتجانس : في هذا التفاعل تختلف طبيعة الحافز عن طبيعة المواد المتفاعلة حيث تستخدم احيانا عوامل محفزة غازية مع مكونات سائلة او استخدام عوامل مساعدة صلبة لتسريع تفاعلات المواد الغازية والسائلة.

مثال :



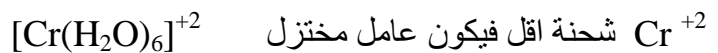
أمثلة عن تفاعلات تأكسد اختزال :

1- حدد نوع تفاعل تأكسد اختزال التالي



// الحل

اولا نحدد العامل المؤكسد والعامل المختزل من خلال حالة تأكسد الفلز المركزي :

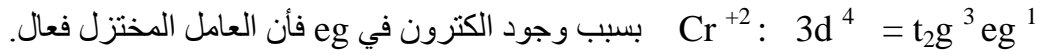


ثانيا نحدد ايهما حامل وايهما فعال :



الترتيب الالكتروني t_{2g}^5 لأن عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة تكون معقداتها جميعا ذات برم واطى.

وبالتالي فإن المعقد حامل حسب نظرية تاوبه. (العامل المؤكسد حامل)



وبما ان العامل المؤكسد حامل والعامل المختزل فعال ووجود ليكاند جسري في العامل المؤكسد فإن التفاعل تنطبق عليه شروط ميكانيكية داخل كرة التناسق يعنى نوع التفاعل هو تفاعل يتبع ميكانيكية داخل كرة التناسق.

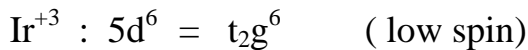
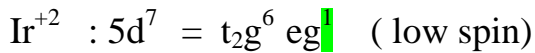
ولكن لاحظنا عدم انتقال الليكاند الجسري Cl^- من العامل المؤكسد الى العامل المختزل كما ذكرنا سابقا ان الليكاند الجسري في بعض الحالات لا ينتقل الى العامل المختزل ولكن عدم انتقال الليكاند الجسري لا يمنع حدوث ميكانيكية داخل كرة التناسق.

ان الشرط الاساسي لحدوث ميكانيكية داخل كرة التناسق هو ان يكون العامل المؤكسد حامل والعامل المختزل فعال ووجود ليكاند جسري في العامل المؤكسد.

2- تفاعل الانتقال الالكتروني بين $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ و $[\text{IrCl}_6]^{4-}$ هل هو بطى ام سريع نسبيا ؟ علما ان التفاعل يتبع ميكانيكية خارج كرة التناسق .

الحل // $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ العامل المؤكسد لان الفلز المركزي Ir^{+3} (شحنة اعلى)

$[\text{IrCl}_6]^{4-}$ العامل المختزل لان الفلز المركزي Ir^{+2} (شحنة اقل)



في هذا التفاعل فإن الالكترون \uparrow سوف ينتقل من اوربييتال eg للعامل المختزل الى اوربييتال eg للعامل المؤكسد لذلك فإن التفاعل بطى نسبيا.

سؤال : ما سبب اتباع اغلب المعقدات ثمانية السطوح ميكانيكية SN^1 وتفضيلها على ميكانيكية SN^2 ؟؟

الجواب // تعد ميكانيكية SN^1 افضل من SN^2 بالنسبة للمعقدات ثمانية السطوح وذلك لان المركب الوسطي يكون خماسي التناسق وهناك مجال لدخول ليكاند سادس اما في ميكانيكية SN^2 فيكون المركب الوسطي سباعي التناسق والذي يكون غير مستقر بسبب الاعاقة الفراغية فتكون ميكانيكية SN^2 صعبة الحدوث بسبب عدم استقرارية المركب الوسطي .

سؤال : معقدات ثمانية السطوح لعناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة تكون اقل فاعلية نحو تفاعلات التعويض (التفاعل يكون بطيئا) مقارنة بمعقدات عناصر السلسلة الاولى؟؟

الجواب // في معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة تكون الاصرة فلز- ليكاند قوية جدا وهي اقوى بكثير من الاصرة فلز - ليكاند لمعقدات السلسلة الاولى وبالتالي فإن عملية كسر هذه الاصرة تكون صعبة جدا وعندها سيكون تفاعل التعويض بطيئا جدا.

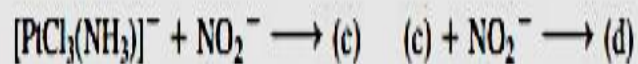
يمكن ترتيب سرعة تفاعل التعويض لعناصر السلاسل الانتقالية الثلاث كالتالي :



هنا اخذنا عنصر النيكل كمثال عن السلسلة الاولى وعنصر البلاديوم كمثال عن السلسلة الثانية وعنصر البلاتين كمثال عن السلسلة الثالثة .

امثلة عن تأثير ترانس :-

NO_2^- is a better *trans* director than Cl^- .



Cl^- has a larger *trans* effect than NH_3 , and NO_2^- has a larger *trans* effect than either Cl^- or NH_3 . In the first step, Cl^- is a better leaving group than NH_3 .