الفصل الثاني
الهيدروجين Hydrogen

١- الخواص العامة للهيدروجين :-

يمتلك الهيدروجين الكترون واحد يدور في المدار الاول ونواته تحتوي على بروتون واحد فقط . وزنه الذري (1.0080) ، درجة انصهاره (259-) درجة مئوية عند ضغط ٥٤ ملم زئبق ، درجة غليانه (253-) درجة مئوية .

يحتل الهيدروجين المرتبة الاولى من حيث ترتيب العناصر في الجدول الدوري إذ يقع في الدورة الاولى التي تحتوي على عنصرين هما الهيدروجين والهيليوم .

ترجع اول اشارة الى الهيدروجين الى القرن السادس عشر بين بويل ان هنالك غاز ينتج من تفاعل الحديد مع الحوامض وهذا الغاز قابل للاشتعال الا ان فصله بصورة نقية لم يتم الا في عام ١٧٦٦ (القرن الثامن عشر) بواسطة كافاندش الذي بين ان اشتعال هذا الغاز بالاوكسجين يولد ماء لذلك اطلق العالم لافوزيه عليه اسم الهيدروجين (مولد الماء) .

يؤلف الهيدروجين أقل من (١%) من وزن الارض اما خارج غلاف الكرة الارضية فانه من اكثر العناصر وفرة فهو السبب الرئيسي في عمليات الانشطار النووي في الكواكب .

المركبات الشائعة للهيدروجين هي (الماء ، المركبات العضوية ، الهيدروكسيل ، وكذلك يوجد على شكل مركبات مع الكبريت والنتروجين).

٢- نظائر الهيدروجين :- Hydrogen Isotopes

هنالك ثلاثة نظائر للهيدروجين موجودة طبيعياً :-

أ- الهيدروجين (١) H^1

وهو النظير الاكثر وجوداً حيث تبلغ نسبته بحدود (٩٩,٩٨٤٤%) ويتألف من الكترون واحد وبروتون واحد فقط .

ب- الديتيريوم (٢) D^2

ونسبة وجوده تبلغ (٠,٠١٥٦%) ويتألف من الكترون واحد فقط وبروتون واحد ونيوترون واحد فقط.

ج- التريتيوم (٣) T^3

ونسبة وجوده قليلة جداً تبلغ بحدود جزء واحد في كل ($١٠^{١٧}$) جزء من الهيدروجين وهو نظير مشع عمر النصف له (١٢,٤) سنة ويبعث اشعة بيتا الرقيقة (soft - β)ويتألف من الكترون واحد فقط وبروتون واحد ونيوترونين .

من الجدير بالذكر هنالك نوعين من الماء بحسب النظائر العائدة للهيدروجين فالماء المتوفر بكثرة في الطبيعة هو الماء الاعتيادي (H_2O) ويوجد بنسبة ضئيلة جداً ما يعرف بالماء الثقيل (D_2O) والجدول التالي يوضح اهم الخواص الفيزياوية لهما :-

الخاصية	H_2O	D_2O
درجة الغليان	١٠٠	١٠١,٤٢
درجة الانجماد	صفر مئوي	٣,٨٠٢
الكثافة (عند ٢٥ درجة مئوية)	٠,٩٩٧٠٤٤	١,١٠٤٦٢٥

يحتل الماء الثقيل اهمية خاصـــة في المفاعلات النووية كونه يســـتعمل كمصـــدر عاكس للنيوترونات اما الماء العادي فيستعمل كمصدر ماص للنيوترونات .

٣- طرق تحضير الهيدروجين :-

فيما يلي اهم الطرق المتبعة في تحضير وانتاج الهيدروجين صناعياً وتجارياً ومختبرياً

أولاً :- تحضير الهيدروجين مختبرياً :-

(١) من تفاعل عنصر فعال مع الماء .
(٢) من تفاعل عنصر فلزي مع الحامض
(٣) من تفاعل عنصر مع القاعدة
(٤) من تفاعل الهيدريدات مع الماء
(٥) التحليل الكهربائي للماء

ثانياً :- تحضير الهيدروجين صناعياً :-

(١) التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصـــوديوم المائي :- يمكن تحضـــير الهيدروجين من خلال التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم المائي (٢٠%) (شركة الفرات العامة) أو هيدروكسيد الصوديوم المائي (٢٠%) في خلايا التحلل الكهربائي فيتحرر الهيدروجين عند القطب السالب ويتحرر الاوكسجين عند القطب الموجب .

(٢) التحلل الحراري للهيدروكاربونات :- عملية تكرير النفط الخام في المصـــافي النفطية (مصفى الدورة) بالتحلل الحراري (Thermocracking) ينتج الكثير من الهيدروجين .

(٣) من الفحم الحجري :- يمرر بخار الماء فوق الفحم الحجري الساخن فينتج ما يعرف بالغاز المائي (Water-Gas) الذي هو عبارة عن مزيج من أول أوكســـيد الكاربون (CO) والهيدروجين بكميات متساوية

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

ثم يمزج مع زيادة من بخار الماء (Steam) ويمرر فوق عامل مســـاعد مؤلف من الحديد المنشط بقليل من القاعدة ومسخن الى درجة حرارة (٥٠٠) مئوية فيحصل التفاعل التالي

$$H_2 + CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2 \uparrow$$

٤- مركبات الهيدروجين :-

هنـالـك ثلاثـة أنواع من مركبـات الهيـدروجين تبعـاً لنوع الاواصـــر التي يمكن ان يكوّنهـا الهيدروجين بالاعتماد على عملية التبادل الالكتروني وهي :-

(١) الهيدريدات :- هنا يتفاعل الهيدروجين مع العناصر التي لها سالبية كهربائية مقدارها واحد أو اقل خاصة عناصر الزمرة الاولى والثانية (Li, Na, K, Ca) . يكون نوع التآصر هنا من النوع الايوني (Ionic Bond) حيث يتحول الهيدروجين الى أيون ســـالب (H^-) بعد اكتسابه لالكترون من العناصر المذكورة وتمتاز الهيدريدات بكونها مركبات غير متطايرة (nonvolatile) مثل هدريد الصوديوم (NaH) وهدريد الكالسيوم (CaH_2) .

(٢) مركبات الهيدروجين التساهمية :- في هذه الحالة يتفاعل الهيدروجين مع العناصر التي لها سالبية كهربائية بحدود (١,٦ – ٢,٩) (وهذه العناصر هي عناصر زمرة النتروجين (V) بالاضـافة الى العناصـر القريبة الى النتروجين من الزمر الرابعة ، السـادسـة ، السـابعة) بواسطة أواصر تساهمية مكوناً مركبات تساهمية مثل الميثان ، الامونيا ، الماء ، حامض

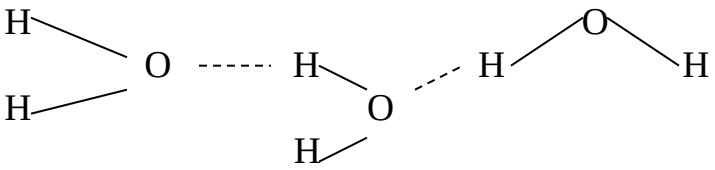
الهيدروكلوريك بالاضـــافة الى قصـــديرات الهيدروجين (SnH_4) ، (AsH_3) ، (SbH_3) بالاضافة الى (H_2) وتمتاز هذه المركبات بانها متطايرة (Volatile) .

(٣) مركبات ذات آصـــرة هيدروجينية :- ثلاثة عناصـــر فقط تندرج تحت هذا النوع من المركبات وهي النتروجين والاوكسجين و الفلور التي تمتاز بكون ذرة الهيدروجين ترتبط ارتباط مباشر مع هذه الذرات بنوع جديد من الاواصر أضعف من الاواصر التساهمية تعرف بالاصرة الهيدروجينية . من هذه المركبات ما يلي :-

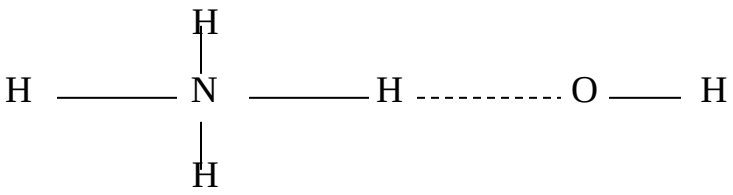
(أ) فلوريد الهيدروجين HF :- لكون الفلور يمتاز بســـالبية كهربائية عالية فانه يقوم بســـحب الكترون الهيدروجين (في نفس الجزيئة) نحوه بشـــدة مما يولد شـــحنة موجبة قليلة على الهيدروجين وشحنة قليلة سالبة على الفلور فيحدث نتيجة لذلك تجاذب بين ذرة هيدروجين من جزيئة مع ذرة فلور من جزيئة أخرى مجاورة فيتكون H_2F_2 مما يقلل من حامضـــية المركب .

$$F^{\delta-} : H^{\delta+} \quad F^{\delta-} : H^{\delta+}$$

(ب) الماء H_2O :- وهنا تتكرر نفس الحالة اعلاه فينتج عنها تولد آصـــرة هيدروجينية بين الهيدروجين في جزيئة ماء مع الاوكسجين في جزيئة ماء أخرى مجاورة



(ج) هيدروكســـيد الامونيوم NH_4OH :- تتولد الآصـــرة الهيدروجينية في نفس الجزيئة (NH_4OH) كونها تتألف من جزيئتين في الاساس (ماء وأمونيا) :-



والآصرة الهيدروجينية هي رابط مهم في العديد من البلورات المتميهة

٥- الحوامض والقواعد في المذيبات البروتونية :-

ان عملية تأين الحامض البروتوني لا يتضـــمن اطلاق بوتونات حرة بل ان معظم تفاعلات الحوامض البروتونية تتضـــمن انتقال بروتون من قاعدة الى اخرى وبحســـب تعريف برونشـــتد للحوامض والقواعد يمكن ربط تفاعل الحامض مع القاعدة بالصيغة التالية :-

$$\text{حامض} \rightleftharpoons H^+ + \text{قاعدة}$$

على هذا الاســـاس يمكن تعريف الحامض بانه المادة المانحة للبروتون أما القاعدة فانها المادة التي تتقبل البروتون فيصبح التفاعل بين الحامض والقاعدة بالصيغة المثالية التالية :-

$$\text{قاعدة (١)} + \text{حامض (٢)} \rightleftharpoons \text{قاعدة (٢)} + \text{حامض (١)}$$

ويدعى الحامض (٢) حامض مقترن بالقاعدة (٢) والقاعدة (١) قاعدة مقترنة بالحامض (١) .
ان بعض المذيبات تشابه الماء من خلال تأينها الذاتي لاعطاء برتونات متمذوبة وأيونات سالبة لتحصـــل عملية اذابة للاملاح ينتج عنها محاليل موصـــلة للكهربائية . يوجد العديد من هذه المذيبات منها (الماء ، الايثانول ، الميثانول ، حامض الكبريتيك ، حامض النتريك ، حامض الفســـفوريك ، حامض الهيدروكلوريك ، حامض الهيدروفلوريك ، حامض الفورميك ، حامض الخليك ، الامونيا .....) . نظرية برونشـــتد تنطبق بصـــورة جيدة في هذه المذيبات وعلى ســـبيل المثال نأخذ ســـائل الامونيا الذي يظهر فيه التأين الذاتي أو التحلل البروتوني الذاتي التالي :-

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

ان أي صنف يعطي أيونات الامونيوم هو حامض كون الامونيوم يتفاعل مع القاعدة

$$NH_4^+ + KOH_{(S)} \rightarrow K^+ + NH_3 + H_2O$$

وأي صنف يعطي أيونات الامايد هو قاعدة :-

$$NH_2\,CO\,NH_2 + NH_2^- \rightarrow NH_2\,CO\,NH^- + NH_3$$

تحت هذا الاطار تندرج الكثير من التفاعلات وتفسر العديد من التفاعلات المختلفة منها :-

١- التحلل البروتوني الذاتي لحامض الكبريتيك اللامائي

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$$

٢- ذوبان الماء في حامض الكبريتيك اللامائي :-

$$H_2O + H_2SO_4 = H_3O^+ + HSO_4^-$$

٣- تفاعل حامض الكبريتيك مع حامض النتريك (يستخدم هذا المزيج في التفاعلات العضوية)

$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

٤- ذوبان غاز SO_3 في حامض الكبريتيك اللامائي لتكوين حامض الكبريتيك الداخن :-

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$

٦- الحوامض الاوكسجينية :-

تعتمد قوة حامض اوكسجيني على العديد من العوامل التي ترتبط بتأثير الحث (Inductive effect) للذرة المركزية على مجموعة الهيدروكسيل :-

(أ) السالبية الكهربائية للذرة المركزية :- بما ان السالبية الكهربائية للكلور (٣) والكبريت (٢,٥) والفسفور (٢,١) والبورون (٢) نجد ان قوة الحوامض تكون حسب الترتيب التالي من الاقوى حامضية الى الاضعف حامضية (حامض البيركلوريك ($HClO_4$) أقوى من حامض الكبريتيك (H_2SO_4) وأقوى من حامض الفسفوريك (H_3PO_4) وأقوى من حامض البوريك (H_3BO_3)) .

(ب) تأثير الحث للذرة المعوضة :- من المعروف ان حامض الخليك (CH_3COOH) من الحوامض الضعفية الا ان قوته الحامضية تزداد بتعويض الهيدروجين المثيلي بذرات كلور وبصورة تدريجية الى ان يصل الى أقوى حامضية من حامض الفسفوريك عند تعويض ثلاث ذرات كلور .

كما ان هنالك عامل مهم جداً يحدد قوة الحوامض الاوكسجينية اللاعضوية وهو عدد ذرات الاوكسجين المحيطة بالذرة المركزية فيمكن تمثيل أي حامض اوكسجيني لاعضوي بالصيغة التالية ((((H_aXO_b)))) ولغرض تحديد قوة هذا الحامض نحوله الى الصيغة التالية $(HO)_aXO_{(b-a)}$ والصيغة الاخيرة تخضع الى العلاقة التالية :-

قيمة (b-a)	قوة الحامض	امثلة
صفر	حامض ضعيف جداً	H_3BO_3
واحد	حامض ضعيف	$HClO_2$
اثنين	حامض قوي	H_2SO_4
ثلاثة	حامض قوي جداً	$HClO_4$

٧- الهيدريدات :-

تتفاعل معظم العناصر مع الهيدروجين مكونة مركبات تدعى الهيدريدات وهي على أربعة انواع :-

١- الايونية أو شبيهة الملح وتحتوي على أيون الهدريد السالب H^- وتبدي صفات عامة شبيهة بالاملاح .

٢- الهيدريدات الفلزية التي تكونها العناصر الانتقالية تبدي هذه الهيدريدات توصيلية كهربائية وغيرها من صفات الفلزات أو أشباه الفلزات .

٣- أصناف تعددية تساهمية أو بوليمرية ان هذا الصنف هو الاقل وضوحاً هو الذي يشتمل على هيدريدات البورون وهيدريدات العناصر المجاورة للبورون في الجدول الدوري التي من الممكن ان تكون ناقصة الثماني الكترونات في مدارها الاخير .

٤- الهيدريدات التساهمية الجزيئية – المركبات التكافؤية الاعتيادية للزمرة الاساسية الرابعة _ السابعة مع آصرة ذات مزدوج الكتروني مع الهيدروجين .

٧- فوائد واستخدامات الهيدروجين الصناعية :-

للهيدروجين فوائد متعددة يمكن تلخيص اهمها :-

(١) في الهدرجة وخاصة في انتاج دهن الطعام .

(٢) انتاج الكحول المثيلي بالطريقة الكيمياوية أي بدون استخدام الخمائر .

(٣) انتاج الامونيا المتعددة الاستخدامات في المجال الصناعي .

(٤) كوقود سائل للصورايخ والمركبات الفضائية .

(٥) من المتوقع ان يحتل مكانة مرموقة كوقود مستقبلي كونه يتواجد بنسبة عالية وعملية احتراقه نظيفة جداً وينتج منها الماء فقط .